THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

ROGER CONNAN

Licencié ès-Sciences
Ingénieur E.N.S.C.S.

POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE INITIAL DES MÉLANGES BINAIRES DE NITRATE D'ARGENT ET DE NITRATE ALCALIN FONDUS A 310° C

Soutenue le 26 juin 1969 devant la Commission d'Examens:

MM.	J. BYE	Président
	J. BRENET	Examinateurs
	J. GUION	
Mme	J. DUPUY	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552713_0005

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

ROGER CONNAN

Licencié ès-Sciences
Ingénieur E.N.S.C.S.

POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE INITIAL DES MÉLANGES BINAIRES DE NITRATE D'ARGENT ET DE NITRATE ALCALIN FONDUS A 310° C

Soutenue le 26 juin 1969 devant la Commission d'Examens:

MM.	J. BYE	Président
	J. BRENET	Examinateurs
	J. GUION	
Mme	J. DUPUY	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, A. CHRETIEN, C. CHABAUTY, J. DENY, C. EHRESMANN, M. FRECHET, Mlle S. GILET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, C. SADRON, E. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, E. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie Végétale
H. FORESTIER	T.	Chimie Générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie exp.
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides.
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie Organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie Nucléaire
S. GOLDZSTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie Générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et corpusc.
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie Minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique Générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique Nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie

A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
R. CHAUVIN	T.	Psycophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Poly. indus.
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - R. CLELAND (Physique) - G. PEROLD (Chimie)
J. SAMPSON (Mathématiques)

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme Chr WINTER	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.M. LEHN	Chimie
C. ROBERT	Physique
F. LACROUTE	Biologie végétale
A. GIRARDIE	Biologie animale
M. GOUNOT	Botanique
J. DEHAND	Chimie minérale
J. PRADINES	Mathématiques
F. BECKER	Physique mathématiques
M.KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées
R. WOLTZ	Physique théorique
A. MICHARD	Géologie
J.M. GIRAUD	Mathématiques
Y. BOULANGER	Chimie Biologique
D. DACUNHA-CASTELLE	Mathématiques
J.P. BRETAGNOLLE	Mathématiques
J.J. RIEHL	Chimie
C. DELLACHERIE	Mathématiques

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN (Mathématiques) - J. APSIMON (Chimie) - R. CAIROLI (Math.) E. DADE (Mathématiques) - H. GOLDWHITE (Chimie) - G. LETTA (Mathématiques) - G. RINEHART (Mathématiques) - M. SZYMONA (Chimie biologique).

Secrétaire général de la Faculté : G. SAINT-PE

A ma femme

A mes enfants

En témoignage de ma vive affection.

A Monsieur le Professeur D R E N E T

A Madame D U P U Y

Hommage de ma vive reconnaissance

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur BRENET d'accepter l'expression de ma vive reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et guidé dans mes recherches. Que soit ici rendu hommage à son expérience et à sa profonde connaissance des hommes.

J'exprime toute ma gratitude à Madame DUPUY pour le dévouement, la patience, l'aide et le dynamisme qu'elle a déployé au cours de ces recherches. Qu'il me soit permis de lui dire que j'essaierai de m'en montrer digne, ce qui sera pour moi la meilleure façon de lui témoigner ma reconnaissance.

Que soient également remerciés tous mes camarades de laboratoire, l'équipe des "fondus", et en particulier Serge BRILLANT, Jean LEONARDI et Gérard POILLERAT, dont les discussions et les contacts ont été des plus profitables. Leur amitié a été pour moi un soutien permanent et a permis d'effectuer ce travail d'une manière plus efficace et plus agréable. Qu'il leur en soit rendu grâce.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs GOESEL, MEYER, RITZLER et SANTOUL, dont la compétence et les conseils techniques ont été précieux et ont permis de mener à bien de travail de recherche.

Mes remerciements respectueux s'adressent enfin à Messieurs BYE et GUION qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

INTRODUCTION

Depuis 1950, le volume des activités de recherche en milieu sels fondus s'est accru d'une manière considérable, si bien qu'il est maintenant possible de leur consacrer un chapitre particulier dans les ouvrages généraux de Chimie Physique. Ces progrès, cette expansion, sont dûs en grande partie aux progrès technologiques qui ont permis de mener à bien des expériences à moyenne et haute température.

Sur le plan théorique, les sels fondus forment une catégorie de liquides ioniques relativement simples, et il est possible d'espérer y trouver les bases fondamentales des théories des liquides, ou plus exactement de vérifier la validité de ces théories par comparaison des calculs théoriques et des résultats expérimentaux correspondant à une propriété donnée.

En particulier, l'étude des propriétés de transport dans les systèmes de sels fondus peut éventuellement donner des informations sur la structure de ces sels à l'équilibre et sur les mécanismes de mouvement. Elle est intéressante, entre autres, par l'aide qu'elle peut apporter dans l'élargissement des vues sur les sels fondus, pour les possibilités de suggestion relatives qu'elle offre aux nouvelles recherches sur les électrolytes concentrés, et finalement parce qu'elle présente une possibilité de critique des conceptions et des théories relatives aux propriétés de transport en général.

Parmi les études afférant aux propriétés de transport, nous pouvons citer : la conductivité électrique, la diffusion et la thermoélectricité. Quelques uns de ces domaines sont ou ont été étudiés dans notre laboratoire

pour des séries de mélanges identiques. Ce travail d'équipe a déjà donné lieu, et permet d'espérer des comparaisons fructueuses.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes attachés à l'étude du pouvoir thermoélectrique initial des mélanges binaires de nitrate d'argent et de nitrates alcalins fondus, travail qui fait suite à l'étude amorcée par J. DUPUY[1].

oooooooo

C H A P I T R E I

ELEMENTS THEORIQUES SUR LES THERMOPILES

I - EQUATIONS DE LA DIFFUSION THERMIQUE.

1 - Description du phénomène.

Considérons un électrolyte soumis à un gradient de température. Initialement la composition du fluide est homogène. Sous l'influence du gradient de température, il va y avoir migration des espèces avec des vitesses différentes, donc, création d'un gradient de concentration tendant à faire migrer les espèces en sens inverse. L'effet de diffusion thermique est connu dans les liquides sous le nom d'effet SORET. Au bout d'un certain temps les forces de diffusion thermique (gradient de température) et celles de diffusion ordinaire (gradient de concentration) s'équilibrent, et on aboutit à un état stationnaire dans lequel le flux de matière est nul pour toute espèce, mais où le flux de chaleur continue à exister.

2 - Equations des flux de diffusion thermique.

Soit un système contenant n particules chargées soumises à un gradient de température. Les forces agissant sur les particules sont :

Remarque : Pour une étude plus approfondie des fondements de la thermoélectricité et de la thermodynamique des processus irréversibles proches de l'équilibre, ainsi que leurs applications aux électrolytes aqueux ou fondus, voir par exemple, les références bibliographiques (2), (3), (4), (5) et (6).

a) les forces de diffusion ordinaire :

$$\vec{X}_i = - \nabla \bar{\mu}_i$$

auxquelles correspondent les flux de particules $\vec{J}_i$. Le terme $\bar{\mu}_i$ est le potentiel chimique généralisé, c'est-à-dire le potentiel chimique de l'espèce i auquel s'ajoutent les forces extérieures :

$$(1) \qquad d\bar{\mu}_i = D\mu_i - \bar{S}_i \, dT + z_i F \, d\varphi$$

D est un opérateur impliquant une variation de concentration à température constante. $\bar{S}_i$ est l'entropie partielle molaire de i . z_i est la charge de la particule i .

b) les forces de diffusion thermique :

$$\vec{X}_q = - \nabla T$$

auxquelles correspondent le flux de chaleur $\vec{J}_q$ (ou flux entropique sous forme de chaleur).

En utilisant les équations linéaires de ONSAGER, il vient :

$$(2) \qquad \vec{J}_i = - \sum L_{ik} \nabla \bar{\mu}_k - L_{iq} \nabla T$$

$$(3) \qquad \vec{J}_q = - \sum L_{qk} \nabla \bar{\mu}_k - L_{qq} \nabla T$$

Introduisons maintenant la relation :

$$L_{iq} = \sum L_{ik} \overline{\overline{S}}_k \qquad (4)$$

$\overline{\overline{S}}_k$ sera l'entropie transportée (nous en verrons plus loin le sens physique). Cette équation peut être toujours résolue, car la fonction de dissipation :

$$\Phi = \sum \vec{J}_i \vec{X}_i + \vec{J}_q \vec{X}_q > 0 \qquad (5)$$

et par conséquent, la matrice des coefficients phénoménologiques L est différente de zéro . Dans ce cas, l'équation du flux de matière devient :

$$\vec{J}_i = - \sum L_{ik} (\nabla \bar{\mu}_k + \overline{\overline{S}}_k \nabla T) \qquad (6)$$

ou encore, si nous groupons les deux forces $\nabla \bar{\mu}_k$ et $\overline{\overline{S}}_k \nabla T$, sous le terme $\vec{Y}_k$ qui sera la force généralisée :

$$\vec{J}_i = - \sum L_{ik} \vec{Y}_k \qquad (7)$$

3 - Entropie transportée.

Considérons la fonction de dissipation due au flux de matière :

$$\Phi = - \sum \vec{J}_k \vec{Y}_k = - \sum \vec{J}_k \nabla \bar{\mu}_k - \vec{J}_k \overline{\overline{S}}_k \nabla T \qquad (8)$$

la quantité $\frac{Q}{T} = \sum J_k \bar{\bar{S}}_k$ représente la dissipation d'entropie par transport de matière. C'est pourquoi $\bar{\bar{S}}_k$ est appelée entropie transportée.

4 - Entropie de transport et chaleur de transport.

$\bar{\bar{S}}_k$ peut être séparée en deux contributions : l'une est l'entropie du constituant k lui-même, l'autre est l'effet calorifique dû au transport de k dans le champ anisotherme :

$$\bar{\bar{S}}_k = \bar{S}_k + S_k^* \qquad (9)$$

$\bar{S}_k$ = entropie partielle molaire de l'espèce k .

S_k^* = entropie de transport de k .

Ceci permet également de définir la chaleur de transport Q_k^* par la relation :

$$S_k^* = \frac{Q_k^*}{T} \qquad (10)$$

5 - Transport global des constituants.

Une autre relation très importante peut être obtenue en considérant le transport d'un volume V d'électrolyte au travers d'un plan de référence, sans mouvement des constituants les uns par rapport aux autres. L'entropie transportée dans ce cas, est simplement l'entropie du volume V de solution considéré. On a donc :

$$\sum n_i \bar{\bar{S}}_i = n \sum x_i \bar{S}_i$$

où n_i est le nombre de moles de l'espèce i et n est le nombre total de moles.

$$n_i \sum x_i \bar{\bar{S}}_i = n \sum x_i \bar{\bar{S}}_i$$

soit en tenant compte de la relation (9) :

$$\boxed{\sum x_i S_i^* = 0} \qquad (11)$$

6 - Condition de l'état stationnaire.

L'état stationnaire de diffusion thermique se caractérise par un flux de particules nul, bien que le flux de chaleur soit différent de zéro .

$$\vec{J}_i = 0 \qquad \text{pour tout i}$$

$$\vec{J}_q \neq 0$$

En reprenant l'équation générale du flux de matière (6) et en considérant que $L_{ik} \neq 0$, il vient :

$$\boxed{\nabla \bar{\mu}_k + \bar{\bar{S}}_k \nabla T = 0} \qquad (12)$$

relation exprimant la condition de l'état stationnaire, c'est-à-dire, au temps $t = \infty$.

7 - Condition de courant nul.

L'état initial (t = 0), c'est-à-dire avant que la diffusion thermique ne s'établisse, est caractérisé par un courant électrique nul, bien que le flux de matière soit différent de zéro.

a) Nombre de Washburn - nombre de Hittorf

Le nombre de Washburn est défini comme le nombre de moles d'une espèce i transportée (chargée ou non) divisé par le courant total.

Le nombre de transport ou nombre de Hittorf, est défini comme la fraction de courant total transporté par l'espèce i chargée. Lorsque toutes les espèces sont chargées, cas dans lequel nous nous situons, il est facile de voir que la relation entre le nombre de transport t_i et le nombre de Washburn w_i est :

$$w_i = \frac{t_i}{z_i} \qquad (13)$$

Les mesures de nombre de transport ou de nombre de Washburn sont effectuées au cours d'expériences isothermes, c'est-à-dire dans des cas où le flux de particules i est défini par :

$$\vec{J}_i' = \sum L_{ik} \left(- z_k F \nabla \phi \right) \qquad (14)$$

(remarquons que les coefficients L_{ik} sont les mêmes que ceux de l'équation de flux général (6) , puisque nous nous trouvons seulement dans un cas particulier de ce dernier).

Le courant total $\vec{I}$ est défini par :

$$\vec{I} = z_i \vec{J}_i = (-F\nabla\varphi) \sum\sum z_i L_{ik} z_k$$

d'où l'on tire d'après (1a) définition du nombre de transport et (13) :

$$(15) \qquad w_i = \frac{\sum L_{ik} z_k}{\sum\sum z_i L_{ik} z_k} = \frac{\sum z_i L_{ik}}{\sum\sum z_i L_{ik} z_k}$$

b) Condition de courant nul

L'état initial étant caractérisé par un courant nul, on a :

$$\vec{I} = F \sum z_i \vec{J}_i = 0$$

ce qui donne en utilisant (7) :

$$(16) \qquad \sum \vec{Y}_k \sum z_i L_{ik} = 0$$

En comparant (13) et (16), il vient :

$$\sum \vec{Y}_k w_k \sum\sum z_k L_{ki} z_i = 0$$

Comme d'autre part $\sum\sum z_k L_{ki} z_i$ est en général différent de zéro, la condition de courant nul devient :

$$\sum w_k \vec{Y}_k = 0$$

ou encore, en explicitant la force généralisée $\vec{Y}_k$:

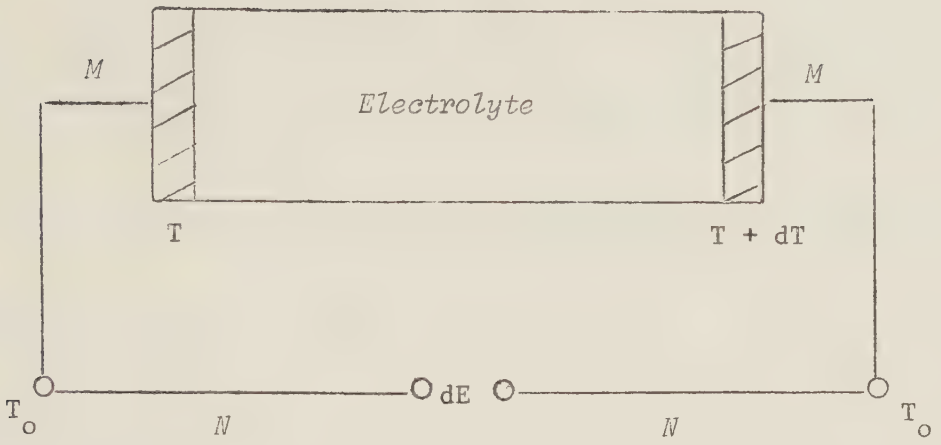
$$(17) \quad \boxed{\sum w_k (\nabla \overline{\mu}_k + \overline{\overline{S}}_k \nabla T) = 0}$$

II - APPLICATION AUX THERMOPILES.

1 - F.é.m. d'une thermopile.

Considérons une thermopile simple, c'est-à-dire une pile constituée par un électrolyte homogène, deux électrodes d'un même métal M , les deux interfaces électrode /électrolyte étant respectivement maintenues aux températures T et T + dT . Les électrodes sont reliées à l'appareil de mesure de f.é.m. par deux fils d'un métal N , les deux jonctions M-N étant placées à la même température T_o (fig. 1).

Figure 1



La f.é.m. dE aux bornes de ce système est fonction de la différence de température dT entre les électrodes. On définit le pouvoir thermoélectrique $(\frac{\partial \varphi}{\partial T})$ par le rapport dE/dT . Cette quantité va dépendre :

- de la nature de l'interface électrode/électrolyte
- du phénomène de diffusion thermique au sein de l'électrolyte.

Le phénomène de diffusion thermique étant fonction du temps, le pouvoir thermoélectrique va évoluer depuis une valeur initiale $(\frac{\partial \varphi}{\partial T})_{t=o}$ jusqu'à une valeur finale $(\frac{\partial \varphi}{\partial T})_{t=\infty}$ correspondant à l'état stationnaire de diffusion thermique ou équilibre SORET.

La réaction à l'électrode peut s'écrire :

$$(18) \qquad \sum \nu_r A_r + \sum \nu_k A_k + e^- = 0$$

ν_k est le coefficient stoechiométrique de l'espèce chargée k (compté > 0 pour un réactif, et < 0 pour un produit de réaction).

ν_r est le coefficient stoechiométrique du solide non chargé intervenant dans la réaction (matière de l'électrode).

A cette équation s'ajoute la condition d'équilibre thermodynamique :

$$(19) \qquad \sum \nu_r \bar{\mu}_r + \sum \nu_k \bar{\mu}_k + \bar{\mu}_e(M) = 0$$

Le potentiel électrochimique de l'électron dans N est :

$$\bar{\mu}_e(N) = \bar{\mu}_e(M) + \int_{T_o}^{T} \bar{\bar{S}}_e(M)\, dT$$

ou, en tenant compte de (19) :

$$\bar{\mu}_e(N) = - \sum \nu_k \bar{\mu}_k + \int_{T_o}^{T} \bar{\bar{S}}_e(M) dT - \sum \nu_r \bar{\mu}_r$$

En différentiant la formule précédente et en comptant, par convention, le pôle + pour le côté "chaud", il vient :

$$F\, dE = - d\bar{\mu}_e(N) = \sum \nu_k d\bar{\mu}_k - \bar{\bar{S}}_e(M) dT + \sum \nu_r d\bar{\mu}_r$$

$$(20) \qquad F\, dE = \sum \nu_k d\bar{\mu}_k - \bar{\bar{S}}_e(M)\, dT + \sum \nu_r d\bar{\mu}_r$$

2 - Pouvoir thermoélectrique à l'état stationnaire.

En plaçant la condition d'équilibre stationnaire (12) dans l'expression de la f.é.m. d'une thermopile (20), il vient :

$$F\,dE_{t=\infty} = -\{\sum \nu_k \bar{\bar{S}}_k + \bar{\bar{S}}_e(M)\}dT + \underbrace{\sum \nu_r d\bar{\mu}_r - \sum \nu_r \bar{S}_r\,dT}$$

soit, en faisant $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=\infty} = \frac{dE_{t=\infty}}{dT}$

$$(21) \qquad \boxed{F\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=\infty} = -\sum \nu_k \bar{\bar{S}}_k - \sum \nu_r \bar{S}_r - \bar{\bar{S}}_e(M)}$$

(Notons que , numériquement la valeur de l'entropie transportée de l'électron peut être négligée devant celles des deux autres termes de l'équation).

3 - Pouvoir thermoélectrique initial.

L'équation (20) exprimant la f.é.m. d'une thermopile, peut s'écrire sous une autre forme en introduisant l'équation (21) :

$$F\,dE = F\,dE_{t=\infty} + \sum \nu_k \left(d\bar{\mu}_k + \bar{\bar{S}}_k dT \right)$$

De plus, en utilisant la condition de courant nul (17), cette expression devient :

$$(22) \quad F\,dE = F\,dE_{t=\infty} + \sum (\nu_k - w_k)(d\bar{\mu}_k + \bar{\bar{S}}_k\,dT)$$

remarquons que : $\sum w_k z_k = \sum t_k = 1$ et que $\sum \nu_k z_k = 1$ { équilibre des charges de la réaction (18)} .

On en déduit que :

$$\sum (\nu_k - w_k) z_k = 0$$

ce qui entraîne la chute du terme en $d\varphi$ dans le développement de $d\bar{\mu}_k$ (équation 1). L'opérateur D de cette équation implique un changement dans la composition de l'électrolyte. Si nous nous plaçons au temps $t = 0$, temps pour lequel précisément la diffusion thermique n'a pas commencé, la composition de l'électrolyte est homogène et le terme en D tombe. Il vient donc, à partir de (22) :

$$(23) \quad F\,dE_{t=o} = F\,dE_{t=\infty} + \sum (\nu_k - w_k) S_k^*\,dT$$

ou en passant au pouvoir thermoélectrique :

$$(24) \quad \boxed{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=o} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=\infty} + \frac{1}{F} \sum (\nu_k - w_k)\, S_k^*}$$

4 - Pouvoir thermoélectrique hétérogène et pouvoir thermoélectrique homogène.

Dans la pratique il est intéressant de se servir des formules précédentes, notamment dans le cas du pouvoir thermoélectrique initial (24), sous une forme un peu différente. Nous avons vu en effet que la f.é.m. thermique était en fait le fruit de deux contributions : l'une relative aux interfaces électrode/électrolyte placées à deux températures différentes, et l'autre relative au phénomène de diffusion thermique. Par conséquent, le pouvoir thermoélectrique pourra être séparé suivant :

(25) $$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_d$$

$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h$ est le pouvoir thermoélectrique hétérogène ou pouvoir thermoélectrique de contact.

$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_d$ est le pouvoir thermoélectrique de diffusion ou homogène.

a) Pouvoir thermoélectrique hétérogène.

La réaction d'électrode s'écrit, comme nous l'avons déjà vu :

$$\sum \nu_k A_k + \sum \nu_r A_r + e^- = 0$$

la réaction étant réversible :

$$\sum \nu_k \bar{\mu}_k + \sum \nu_r \bar{\mu}_r + \bar{\mu}_e = 0$$

le potentiel d'interface s'obtient en égalant les potentiels chimiques des deux phases, soit :

$$d\mu_e = F(\varphi_1 - \varphi_2) = - \sum \nu_r d\mu_r - \sum \nu_k d\mu_k$$

ou encore :

$$\frac{d\mu_e}{dT} = F\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h = - \sum \nu_r \bar{S}_r - \sum \nu_k \bar{S}_k$$

ou sous une autre forme :

(26) $$\boxed{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h = - \frac{1}{F} \{ \sum \nu_r \bar{S}_r + \sum \nu_k \bar{S}_k \}}$$

b) Pouvoir thermoélectrique de diffusion.

Développons l'équation (24) :

$$F\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=o} = - \sum \nu_k \bar{\bar{S}}_k - \sum \nu_r \bar{S}_r - \bar{\bar{S}}_e + \sum (\nu_k - w_k) S_k^*$$

en groupant les termes semblables et en négligeant $\overline{\overline{S}}_e$, l'entropie transportée de l'électron, il vient :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{d,t=o} = -\frac{1}{F}\left\{\sum \nu_r \overline{\overline{S}}_r + \sum \nu_k \overline{S}_k\right\} - \frac{1}{F}\sum w_k S_k^*$$

En comparant cette expression aux équations (25) et (26), on a :

(27) $$\boxed{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{d,t=o} = -\frac{1}{F}\sum w_k S_k^*}$$

pouvoir thermoélectrique de diffusion à l'état initial.

De même, en effectuant un raisonnement identique avec l'équation (21) développée, il vient :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=\infty} = -\frac{1}{F}\left(\sum \nu_k \overline{S}_k + \sum \nu_k S_k^* + \sum \nu_r \overline{S}_r\right)$$

ou encore :

(28) $$\boxed{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{d,t=\infty} = -\frac{1}{F}\sum \nu_k S_k^*}$$

pouvoir thermoélectrique de diffusion à l'état stationnaire.

ooooooooo

C H A P I T R E II

MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES NITRATES FONDUS

METHODE EXPERIMENTALE

I - THERMOSTAT.

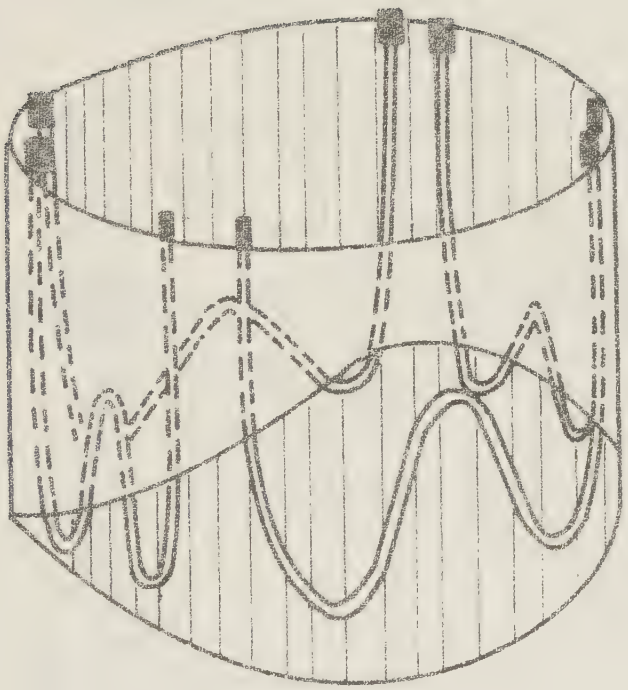
L'expression du pouvoir thermoélectrique, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, contient des termes entropiques, elle est donc fonction de la température moyenne de la thermopile. Bien que cette dépendance soit faible, il est tout de même nécessaire d'effectuer des mesures à des températures constantes.

A cet effet, nous avons réalisé un thermostat susceptible de fonctionner entre 140°C et 400°C. Le fluide thermostatique est constitué par l'eutectique $(Ca + K + Na)\ NO_3$, dont le point de fusion est 133°C . La limite supérieure d'utilisation est fixée par les risques de décomposition thermique des nitrates. L'eutectique est placé dans une cuve en acier inoxydable contenue elle même dans une chemise isolante en laine de verre.

Le chauffage est assuré par quatre résistances placées symétriquement sur le pourtour de la cuve (fig. 2). Deux résistances (500W/220V) sont alimentées directement par un autotransformateur variable. Les deux autres (100W/220V) sont commandées par le système de régulation de température. L'homogénéité thermique est obtenue d'une manière satisfaisante par une double agitation.

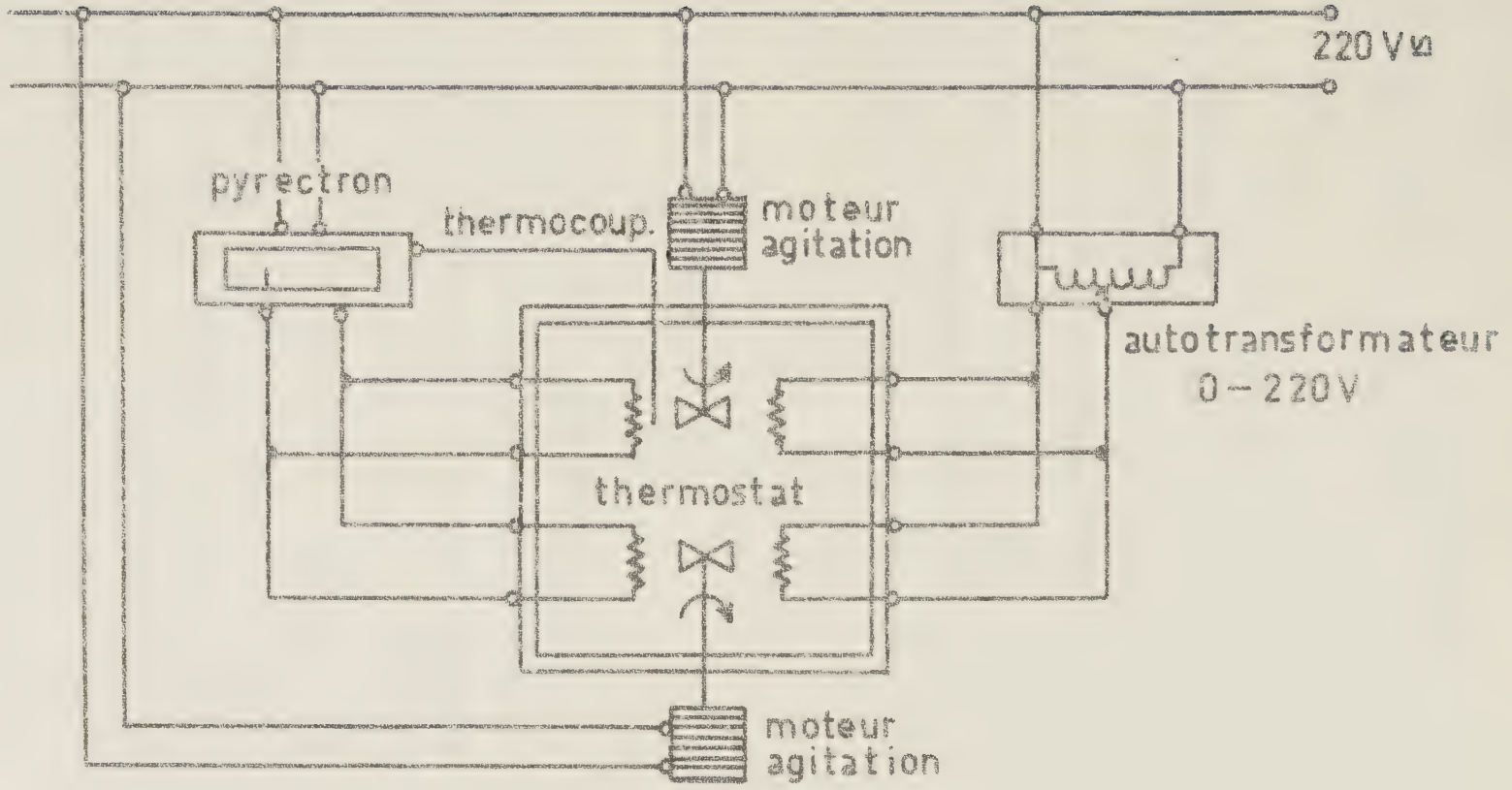
Le système de régulation comprend (fig. 3) :

- 1 thermocouple fer-constantan gainé, placé près des résistances de 100W et d'une hélice d'agitation.



Disposition des résistances du thermostat

Fig: 2



Cablage du système de régulation du thermostat

Fig: 3

- 1 indicateur régulateur de température galvanométrique (Pyrectron CORECI) fonctionnant en tout ou rien à action directe.

La stabilité thermique au centre de la cuve est alors de ± 0,2°C à une température de 300°C. Les oscillations autour du point de consigne on pu encore être réduites dans la cellule de mesure en plaçant celle-ci dans une enceinte centrale formant écran thermique. Cette enceinte est constituée par une double parois d'acier inoxydable contenant de la laine de verre. Les oscillations ne sont plus que de 0,05 degrés à 300°C, c'est-à-dire qu'elles ne sont plus pratiquement perceptibles par nos appareils de mesure de température.

II - CELLULE DE MESURE.

Le matériau mis en oeuvre pour la construction des cellules de mesure est le verre PYREX. Le pyrex a été employé comme contenant des nitrates fondus par de nombreux auteurs; il présente une bonne résistance mécanique et chimique en ces milieux et à cette température[7]. Cependant, lors d'un emploi de longue durée, et surtout si les sels ne sont pas parfaitement anhydres, on observe une légère coloration brune du verre, puis si l'on prolonge l'expérience, une légère métallisation des parois. JANZ attribue ce phénomène à l'échange cationique entre l'électrolyte et les silicates constituants le verre (notamment échange $Ag^+ - Na^+$).

Les cellules sont constituées par deux branches verticales reliées par un capillaire horizontal, à leur extrémité inférieure (fig. 4). L'une des branches est entourée d'un manchon permettant l'introduction d'un enroulement chauffant. L'un des côtés se trouve donc à la température T_1 du thermostat (température que nous appellerons par la suite température de travail), l'autre à la température T_2 (température que l'on commande en réglant la puissance appliquée aux bornes de l'enroulement chauffant à l'aide d'un autotransformateur). Ce type de cellule avait déjà été employé par SUNDHEIM[8] au cours de l'étude du pouvoir thermoélectrique initial du mélange (Ag + Na) NO_3 fondu.

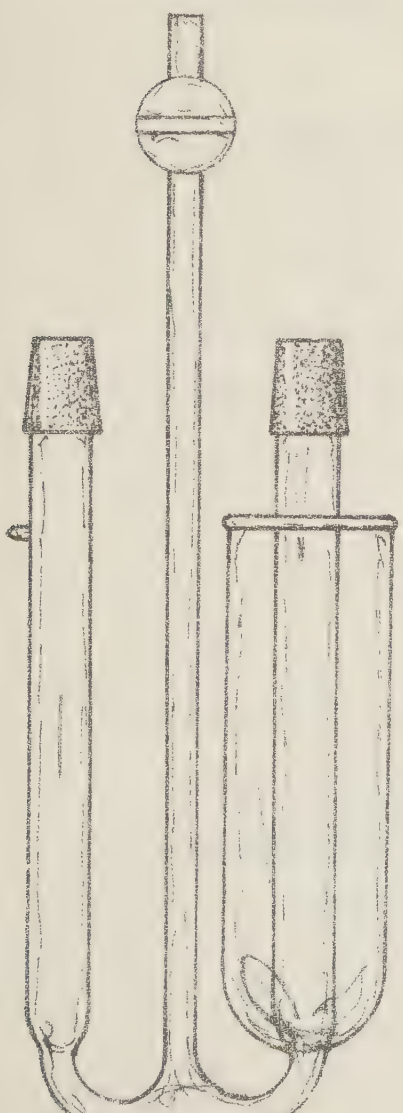
Notons que dans les milieux aqueux, certains auteurs, et notamment TYRREL[9], complètent la cellule en raccordant le capillaire de jonction des deux branches à un capillaire vertical fermé par un robinet. L'introduction d'une bulle de gaz dans ce dernier par surpression externe, permet d'isoler les deux compartiments en attendant que l'équilibre thermique soit atteint. De cette façon, on est certain qu'aucune diffusion thermique créant un gradient de concentration n'a pu se produire. Pour faire la mesure, il suffit d'ouvrir le robinet pour rétablir le contact entre les deux branches, et l'on obtient le pouvoir thermoélectrique initial.

Pour plusieurs compositions du mélange (Ag + K) NO_3, nous avons utilisé les deux types de cellule. Nous n'avons pas constaté de différences supérieures à celles dues à la reproductibilité habituelle de nos mesures.

Fig: 4

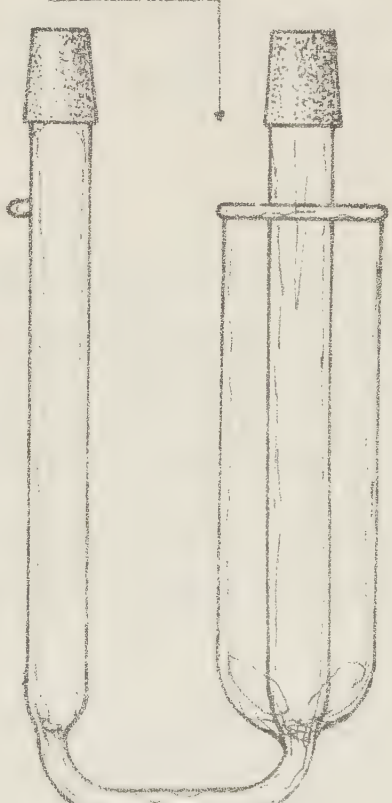
CELLULES DE MESURE

RESISTANCE CHAUFFANTE



cellule à isolement
des compartiments

cellule simple



Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une convection dans chacun des compartiments empêchant le phénomène de diffusion thermique de s'établir. Les compartiments sont en effet de grandes dimensions par rapport à celles du capillaire de jonction, et il existe un gradient de température vertical. D'autre part, nous pouvons citer les difficultés rencontrées au cours des études de l'effet Soret en milieu aqueux[10][11], où le phénomène est masqué par toute convection même très faible.

Le premier type de cellule étant plus facile à manipuler et beaucoup moins fragile, nous l'avons conservé pour la suite de nos mesures.

III - ELECTRODES.

Un fil d'argent plongeant dans l'électrolyte constitue la plus simple des électrodes réversibles par rapport à l'ion Ag^+. Cette solution a été adoptée par SUNDHEIM[8] et WALLIN[12]. Cependant, de nombreux inconvénients nous ont conduit à la rejeter.

La température de chaque branche étant mesurée dans un volume quasi-ponctuel par des thermocouples fer-constantan miniaturisés (thermocoax S.O.D.E.R.N.), à 1/10 degré près, il est important de localiser au maximum le contact sel-argent. Cet inconvénient serait évité si la température était rigoureusement homogène dans chacun des compartiments, or ceci est difficilement réalisable, même avec un thermostat, où il existe

encore un gradient de température vertical de 0,3°C/cm dans la cellule. L'affleurement du fil à la surface de l'électrolyte, s'il reste valable pour un sel pur, devient douteux dans le cas d'un mélange à cause des effets de tension superficielle.

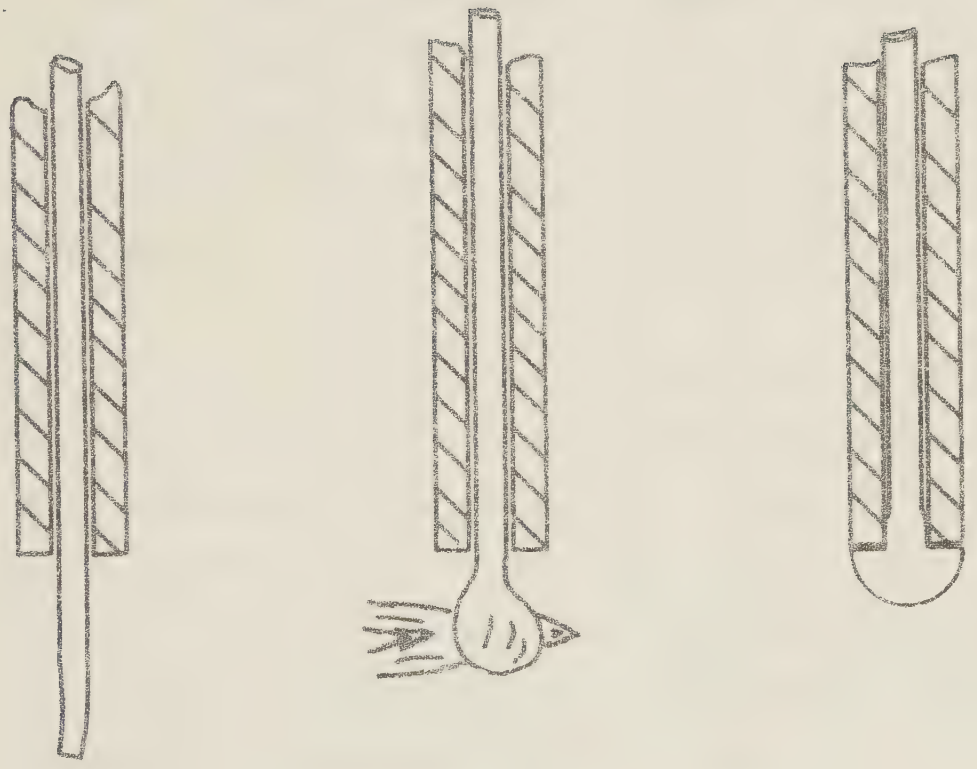
A l'imprécision des mesures de température, s'ajoute l'existence d'une f.é.m. parasite due à l'inhomogénéité thermique le long du fil. Ce dernier, étant en contact avec l'électrolyte sur une longueur de quelques centimètres, forme une thermopile en court-circuit. Il en résulte une électrolyse qui conduit à la cassure du fil au point le plus chaud[7][13]. D'autre part, le thermopotentiel considéré, est en général de même sens pour les deux électrodes, et il y a perturbation sensible de la mesure du pouvoir thermoélectrique initial du mélange fondu. A titre d'exemple, pour un sel fondu de pouvoir thermoélectrique $-300\ \mu V.degr^{-1}$, une différence de température de 0,1°C entre deux points du fil d'argent en contact avec l'électrolyte donnera une f.é.m. parasite de 30 μV et de 60μV si l'effet se répète sur la seconde électrode, comme c'est généralement le cas. Or, nos mesures de f.é.m. se font à 5 μV près, et la précision due, la reproductibilité ne dépasse pas $15\ \mu V.degr^{-1}$ pour le pouvoir thermoélectrique dans les conditions les plus favorables.

La localisation de la surface de contact sel-argent peut se faire en gainant le fil de l'électrode. Nous avons tenté trois procédés de gainage.

Le Pyrex se soude mal à l'argent. Dans notre laboratoire, DUPUY[1] a essayé de palier à cette difficulté en soudant un fil d'or dans une gaine de Pyrex et en effectuant un dépôt électrolytique d'argent. Cette méthode a été utilisée pour une première étude du mélange $AgNO_3$ - KNO_3 . Cette solution exige une correction du couple Au - Ag et un soin particulier attaché à la solidité du dépôt électrolytique.

Pour l'étude des mélanges $AgNO_3$- $TlNO_3$, DUPUY[14] a utilisé du verre au plomb comme matériau de gainage, ce dernier se soudant relativement bien à l'argent. C'est aussi cette solution qui a été adoptée pour notre étude du mélange $AgNO_3$ - $LiNO_3$. Malheureusement, la soudure ainsi réalisée est sensible aux chocs thermiques et mécaniques. D'autre part, la gaine n'est pas tout à fait inerte vis à vis des bains de nitrates fondus. On a un échange cationique Ag^+ de l'électrolyte / Pb^{++} du verre, beaucoup plus intense que celui évoqué dans le paragraphe précédent à propos du pyrex.

Les études suivantes ont été réalisées à l'aide de fils d'argent gainés d'alumine frittée. Le fil d'argent est introduit dans la gaine, l'extrémité dépassante est fondue de façon à faire pénétrer légèrement la boule de métal en fusion dans la base du tube d'alumine. Il ne s'agit évidemment pas d'une soudure, mais le contact argent-alumine ainsi réalisé est suffisamment étroit dans la grande majorité des cas (80 %) pour empêcher le sel de monter dans la gaine. Une vérification de l'étanchéité s'impose après chaque mesure (fig. 5).



Prépartion des électrode d'argent,
gaines d'alumine frittée

Fig: 5

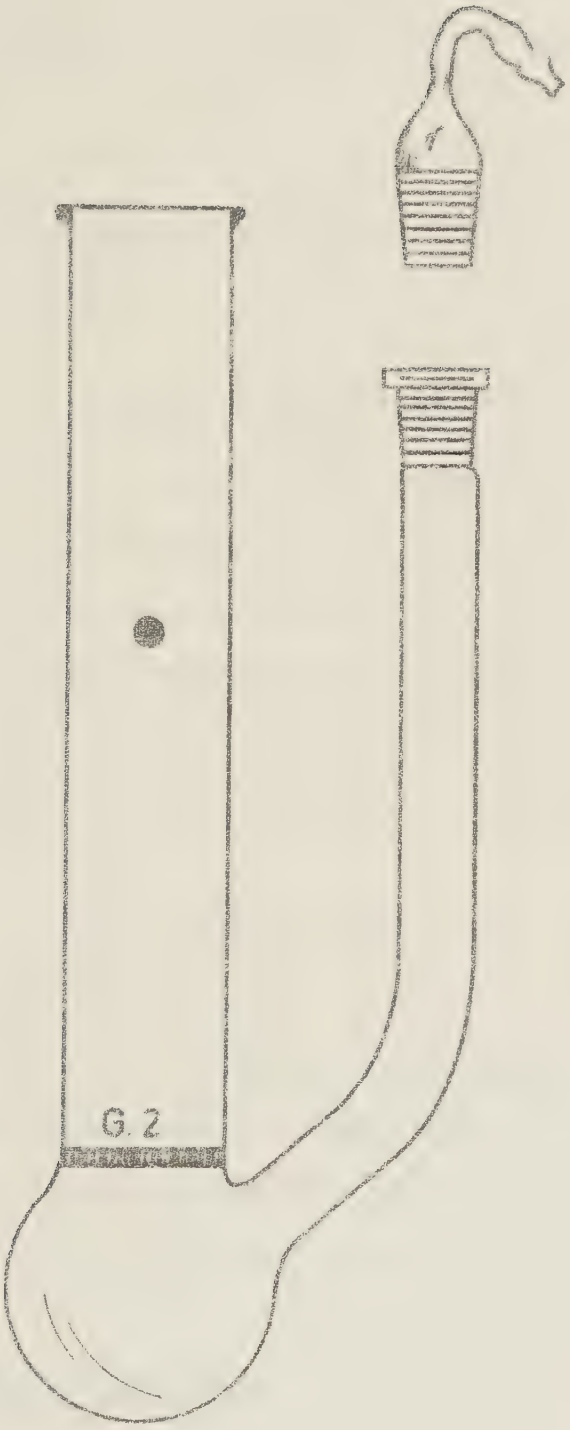
IV - MESURES DE LA FORCE ELECTROMOTRICE DE LA THERMOPILE EN FONCTION DE LA DIFFERENCE DE TEMPERATURE ENTRE LES DEUX COMPARTIMENTS.

1 - Préparation des mélanges.

L'électrolyte constitué par le mélange binaire nitrate d'argent-nitrate alcalin doit être parfaitement homogène. En effet, toute inhomogénéité introduit un gradient de potentiels chimiques, et une f.é.m. de pile de concentration se superpose à la f.é.m. thermique que l'on désire mesurer. Cette précaution est d'autant plus importante que la f.é.m. thermique est faible (de l'ordre de 3 mV pour un gradient de température de 10°C) par rapport aux effets dûs aux différences de concentration.

Les sels sont purifiés au préalable par recristallisation. Ils sont ensuite dessèchés dans un déssiccateur contenant de l'anhydride phosphorique. La dessiccation est achevée par une fusion entre 300°C et 350°C (le nitrate d'argent n'est fondu qu'à 250°C à cause du risque de décomposition thermique) et un barbotage d'argon, suivi d'une filtration à chaud (fig. 6). Les sels ainsi purifiés et dessèchés sont conservés dans un dessicateur jusqu'à leur emploi.

Le mélange est préparé par pesée des sels solides, puis fusion et homogénéisation par barbotage d'argon sec et agitation



Cellule de filtration des sels à l'état fondu Fig: 6

mécanique. La fusion d'un mélange de poudres directement dans la cellule ne permet pas d'assurer l'égalité des concentrations dans les deux compartiments.

2 - Mise en place de la cellule, des électrodes et des thermocouples.

Le mélange fondu est versé dans la cellule placée à 310°C dans le thermostat. Deux bouchons de téflon permettent de positionner les deux électrodes et les deux thermocouples miniaturisés (Thermocoax SODERN) Fer-Constantan dans chacune des branches de la cellule. Il est important de respecter une égalité de niveau pour la microélectrode et la soudure du thermocouple correspondant (cf. § précédent), à cause du gradient de température vertical existant entre chaque compartiment.

Les jonctions des fils d'argent des deux électrodes avec les fils de cuivre de l'appareil de mesure de f.é.m. sont placées dans une boîte isolée thermiquement par du polystyrène expansé. L'égalité de température des deux jonctions permet d'éviter les f.é.m. thermiques parasites dues aux couples Ag-Cu. Les soudures froides des thermocouples sont placées dans un vase Dewar contenant un mélange eau-glace.

3 - Mesure de la f.é.m.

La puissance de la résistance de chauffage placée dans le manchon de la cellule de mesure est règlée par un autotransformateur. Une

demi-heure à quarante cinq minutes sont nécessaires pour permettre l'établissement de l'équilibre thermique. L'évolution du phénomène et la lecture des valeurs des f.é.m. des thermocouples et de celle de la thermopile sont suivies sur un potentiomètre multipistes (MECI S13). Le tracé s'effectue point par point toutes les quatre secondes. La lecture n'est retenue que pour une valeur stable de la f.é.m. pendant quinze minutes. Notons que les valeurs des f.é.m. des thermocouples sont de l'ordre de 16 mV, tandis que celles de la thermopile évoluent suivant le gradient de température imposé entre -3 mV et +3 mV. Il est donc nécessaire de décaler d'une manière précise la f.é.m. de la thermopile de façon à faire apparaître les trois tracés sur la largeur du papier enregistreur à la sensibilité maximum (1 mV / 25 cm). Nous avons utilisé un potentiomètre (P12R AOIP) comme décaleur, ce dernier servant également pour le contrôle du zéro de l'enregistreur (fig. 7).

V - CALCUL DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE.

Pour un mélange considéré, le tracé de la courbe de variation de la f.é.m. en fonction du gradient de température est rectiligne si ce dernier n'est pas trop important (variation de 10°C maximum). Dans ce cas, la pente de la droite est le pouvoir thermoélectrique. Nous le calculons en appliquant la méthode des moindres carrés sur des courbes comprenant 10 à 16 points expérimentaux (fig. 8).

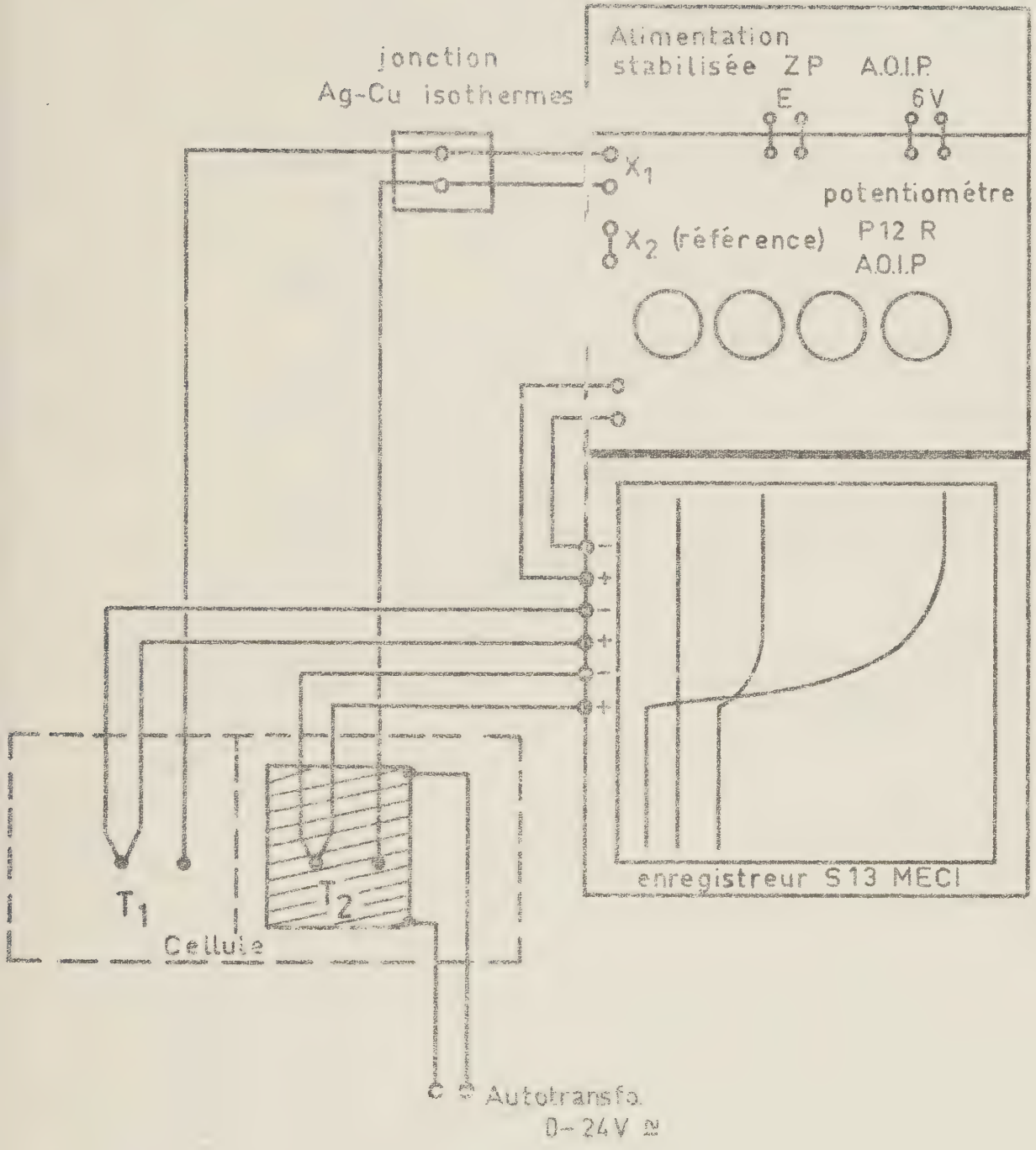
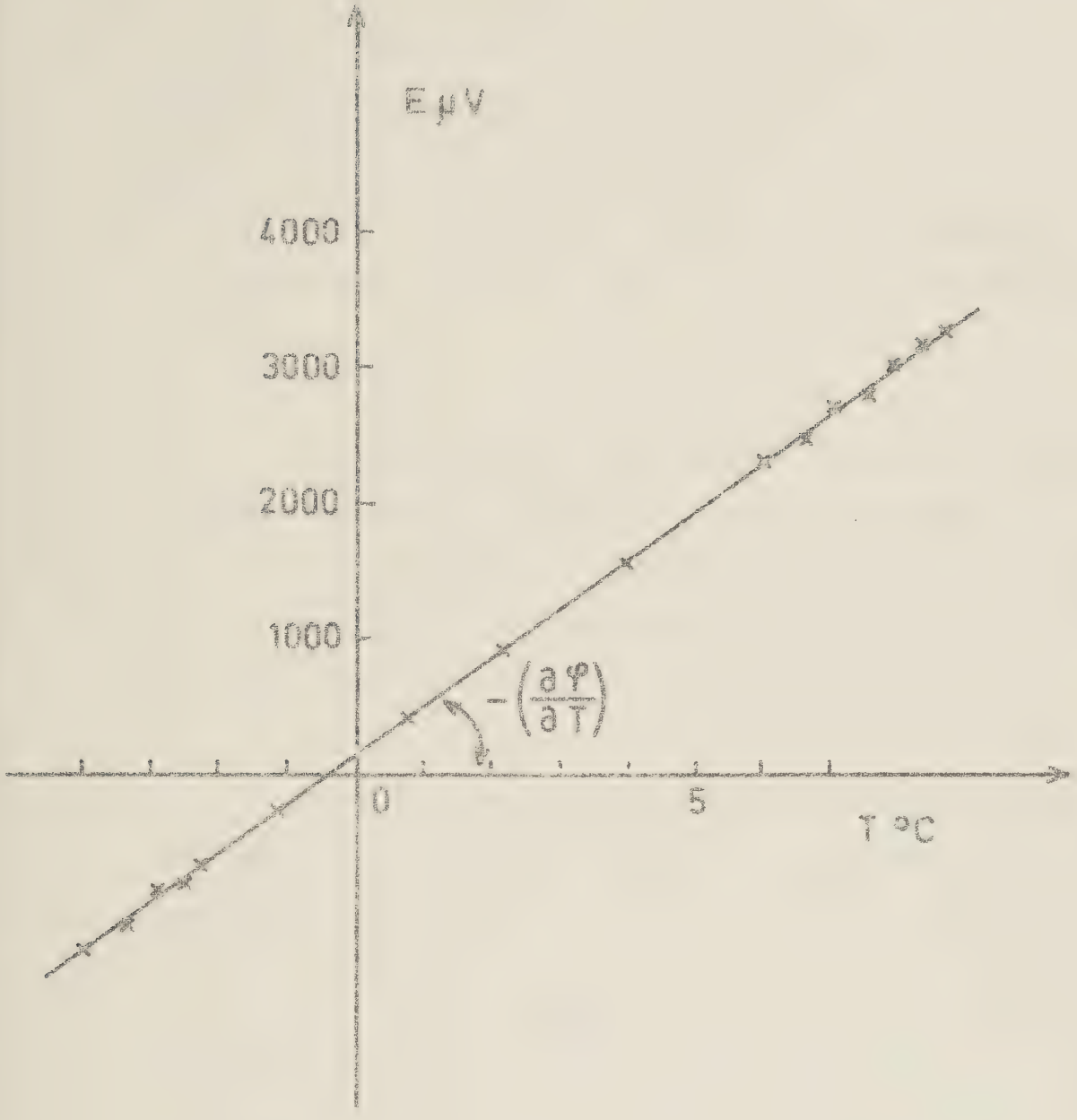


Schéma de cablage du circuit mesure

Fig: 8



Notons que la nullité de la force électromotrice de la thermopile est rarement observée pour un gradient de température nul. Ceci peut s'expliquer par l'existence de dissymétries malgré toutes les précautions prises. Nous avons observé que la reproductibilité des mesures pour des mélanges de même composition est acceptable si cette asymétrie ne dépasse pas 150 µV. Nous n'avons donc retenu que les mesures respectant ces conditions.

La reproductibilité des mesures est fonction de la concentration du nitrate d'argent. En moyenne elle évolue progressivement de $\pm$ 3 µV.deg pour les fortes concentrations (pouvoir thermoélectrique de l'ordre de - 300 $\mu V.deg^{-1}$) à $\pm$ 15 $\mu V.deg^{-1}$ pour les faibles concentrations (pouvoir thermoélectrique de l'ordre de - 400 $\mu V.deg^{-1}$).

La valeur retenue pour le pouvoir thermoélectrique d'une certaine composition d'un mélange est la moyenne d'au moins quatre mesures à cette composition.

oooooooo

C H A P I T R E III

POUVOIR THERMOELECTRIQUE INITIAL DES MELANGES $(Ag + M)NO_3$

RESULTATS EXPERIMENTAUX A 310°C

I - CHOIX DE LA TEMPERATURE DE TRAVAIL.

Bien que la variation du pouvoir thermoélectrique initial d'un mélange en fonction de la température moyenne des deux branches soit faible[6][15][16] nous avons jugé préférable de faire toutes les mesures des mélanges de nitrates (Ag + K) , (Ag + Li) et (Ag + Rb) à la même température de façon à permettre une comparaison plus sûre.

Remarquons tout d'abord que, comme le signalent plusieurs auteurs[7] , le nitrate d'argent subit un début de décomposition thermique vers 315°C, température abaissée si le sel n'est pas parfaitement sec. Le risque de décomposition thermique subsiste dans les mélanges nitrate d'argent - nitrates alcalins, mais il diminue avec la concentration en sel d'argent. D'autre part, si nous considérons les courbes de liquidus de ces mélanges, les températures minimales à atteindre pour pouvoir explorer tout le domaine de concentration en phase liquide sont respectivement de 254°C, 319°C et 310°C pour les mélanges contenant du nitrate de Lithium, de Potassium et de Rubidium[17][18][19](fig. 9, 10,11).

Nous avons donc été contraints de choisir une température représentant un compromis entre ces deux impératifs contradictoires. A 310°C, les mélanges considérés sont fondus sur la majeure partie de l'échelle de composition. Pour les domaines de faible concentration en sel d'argent, (T_f > 310°C), nous avons travaillé à des températures supérieures. Les

Fig: 9

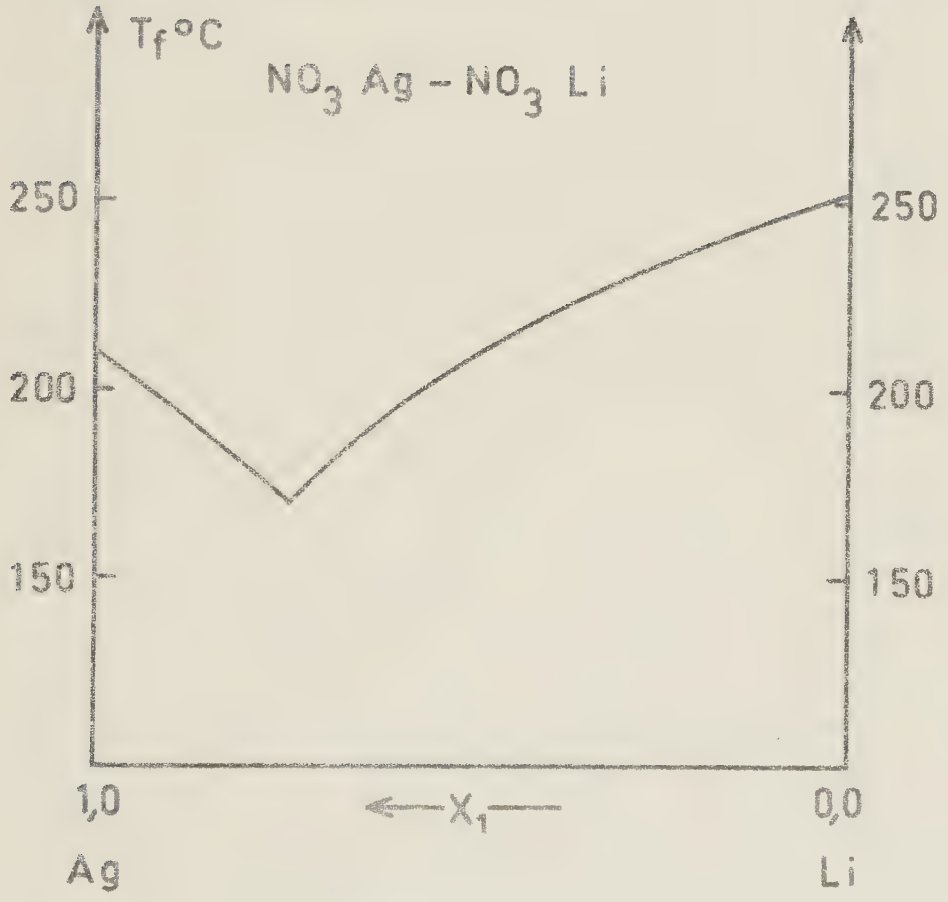


Fig:10

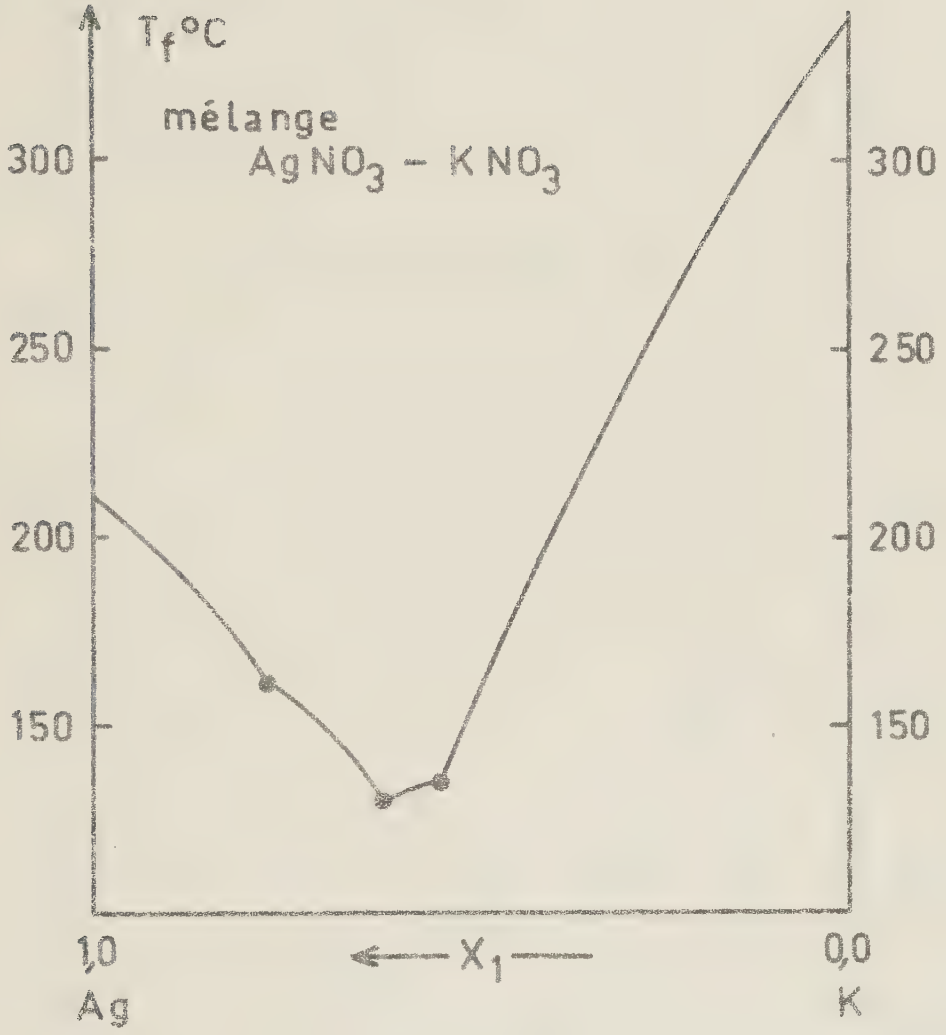
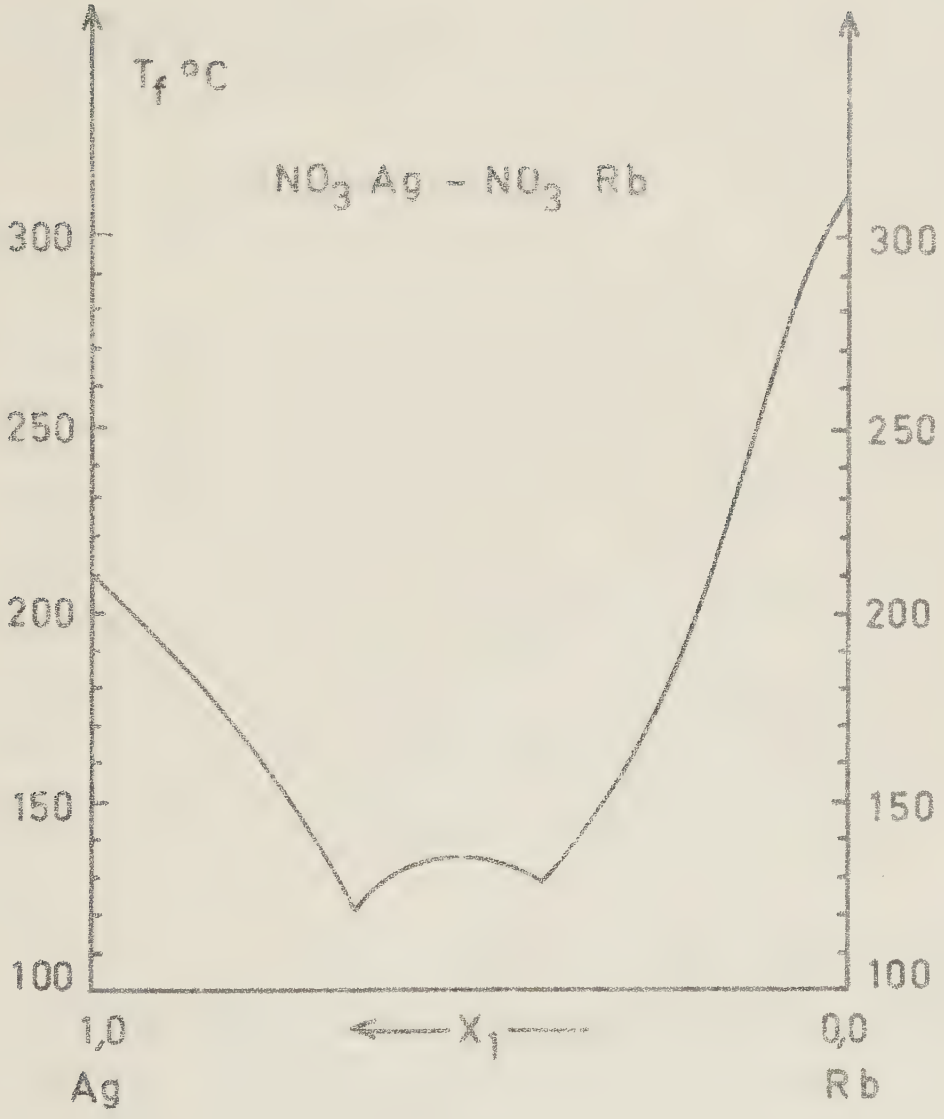

T_f°C
mélange
$AgNO_3 - KNO_3$
300
250
200
150
300
250
200
150
1,0
Ag
X_1
0,0
K

Fig: 11



résultats correspondants ont été néanmoins retenus et groupés avec les précédents, le coefficient de température du pouvoir thermoélectrique étant tel que l'erreur systématique obtenue en le négligeant, est inférieure à la reproductibilité des mesures dans ces domaines.

II - MELANGE NITRATE D'ARGENT - NITRATE DE LITHIUM.

1 - Préparation du mélange.

Nous noterons que la préparation des mélanges nitrate d'argent - nitrate de lithium nous a conduit à des difficultés expérimentales que nous n'avons pas rencontrées au cours de l'étude des autres mélanges. Le nitrate de lithium est un sel très hygroscopique, il est donc pratiquement impossible d'assurer une dessiccation parfaite. Les pesées, par exemple, ont dû être faites avec le maximum de précaution. De ce fait, de nombreuses manipulations ont dues être recommencées, la mauvaise dessi cation se manifestant par des suspensions floconneuses de lithine dans le mélange fondu, et par une corrosion de la cellule de Pyrex.

D'autre part, la très grande différence de densité entre le nitrate d'argent et le nitrate de lithium rend l'homogénéisation très difficile. Nous avons constaté qu'un mélange homogène au départ laissait apparaître deux phases au bout de quatre à cinq heures de repos dans une cellule (visible par la différence des indices de réfraction). Ce phénomène

n'a été signalé par aucun auteur au cours des études physico-chimiques antérieures de ces mélanges.

Nous avons été contraints de limiter à quatre heures la durée de nos mesures pour un mélange "neuf", une réhémogénéisation s'avérant très difficile. Par conséquent, nos mesures pour une composition déterminée, ont été plus nombreuses que pour les autres mélanges.

2 - Résultats expérimentaux.

Les mesures ont été conduites avec des électrodes d'argent gainées par du verre au plomb. Le pouvoir thermoélectrique mesuré est négatif par rapport à la convention de signe admise.

Tableau I

Variation du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de lithium en fonction de la fraction molaire de nitrate d'argent

X_1	$(\frac{\partial \varphi}{\partial T})_{t=o}$ $\mu V.deg^{-1}$	T_1 °C
1,0	- 325 ± 2	310
0,9	- 330 ± 2	310
0,8	- 360 ± 3	310
0,7	- 390 ± 4	310
0,6	- 395 ± 5	310
0,5	- 380 ± 7	310
0,4	- 350 ± 8	310
0,3	- 360 ± 10	310
0,2	- 455 ± 15	310
0,1	- 580 ± 20	310

Dans ce tableau, x_1 représente la fraction molaire de nitrate d'argent et T_1 la température de travail.

Les résultats de la variation du pouvoir thermoélectrique initial en fonction de la composition du mélange sont rassemblés sur la courbe de la figure 12.

Notons que la difficulté de la dessiccation du sel de lithium nous conduit sans doute à une précision des mesures moindre que pour les autres mélanges étudiés.

III - MELANGE NITRATE D'ARGENT-NITRATE DE POTASSIUM.

Le mélange nitrate d'argent-nitrate de potassium avait déjà été partiellement étudié par DUPUY[1] en utilisant des électrodes d'argent obtenues par dépôt galvanique de Ag sur un fil d'or gainé dans du Pyrex. Nous avons recommencé et complété la série de mesures en utilisant cette fois des électrodes d'argent gainées dans de l'alumine frittée.

Les résultats de la variation du pouvoir thermoélectrique initial en fonction de la composition du mélange, sont rassemblés dans le tableau II et la figure 13 .

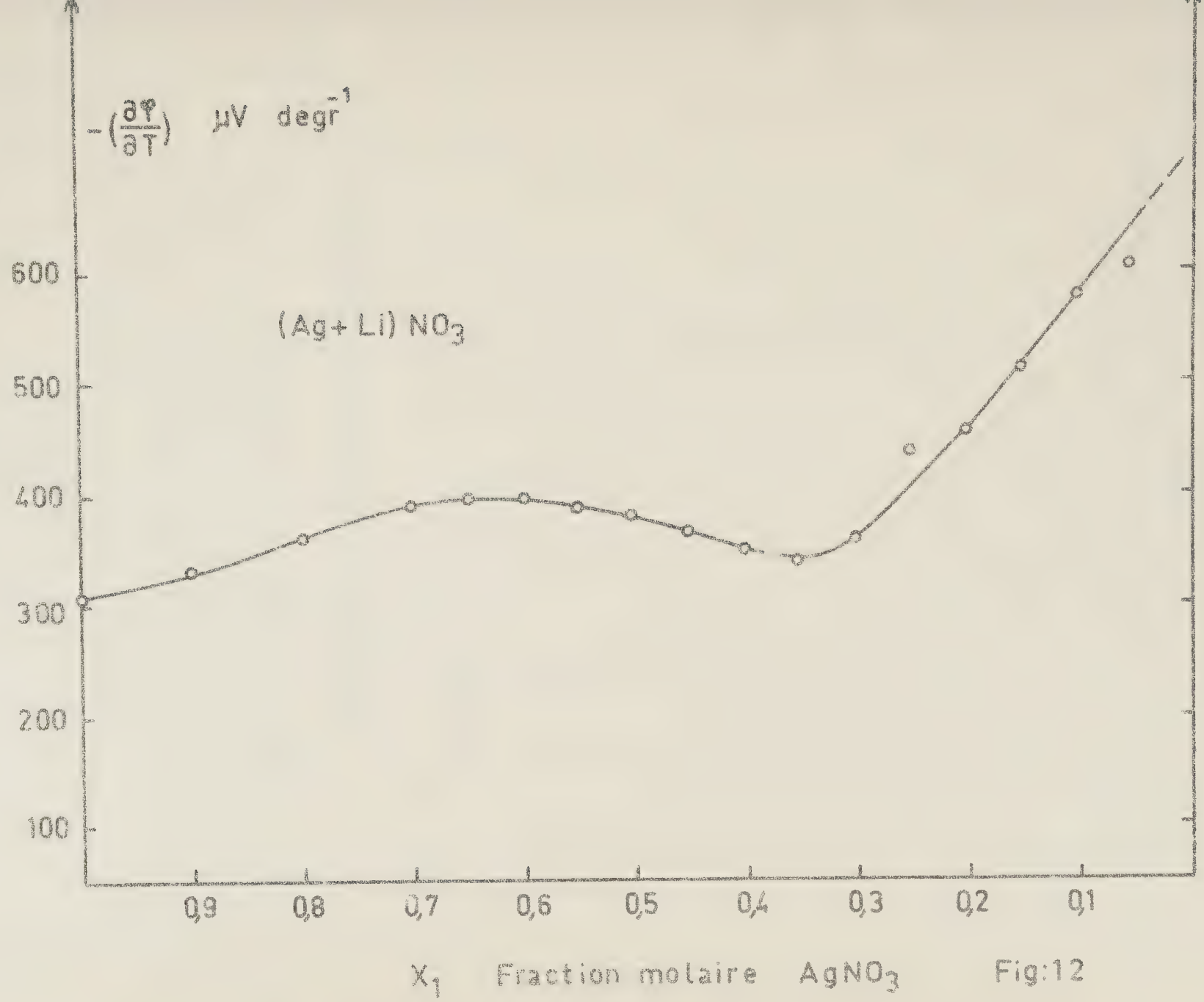

$-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)$ μV degr^{-1}
600
500
400
300
200
100
(Ag + Li) NO_3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X_1 Fraction molaire $AgNO_3$

Fig:12

Tableau II

Variation du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de potassium en fonction de la fraction molaire de nitrate d'argent.

x_1	$(\frac{\partial \varphi}{\partial T})_{t=o}$ $\mu V.deg^{-1}$	T_1 °C
1,00	- 325 ± 2	310
0,90	- 314 ± 2	310
0,80	- 285 ± 3	310
0,70	- 281 ± 4	310
0,60	- 275 ± 5	310
0,45	- 243 ± 8	310
0,30	- 282 ± 10	310
0,20	- 294 ± 10	310
0,15	- 316 ± 10	315
0,10	- 358 ± 12	320
0,075	- 380 ± 12	340
0,050	- 395 ± 12	340
0,030	- 404 ± 15	350
0,10	- 480 ± 5	350

IV - MELANGE NITRATE D'ARGENT-NITRATE DE RUBIDIUM.

Le mélange nitrate d'argent-nitrate de rubidium a été étudié dans les mêmes conditions expérimentales que le mélange nitrate d'argent-nitrate de potassium. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau III et sur la figure 14.

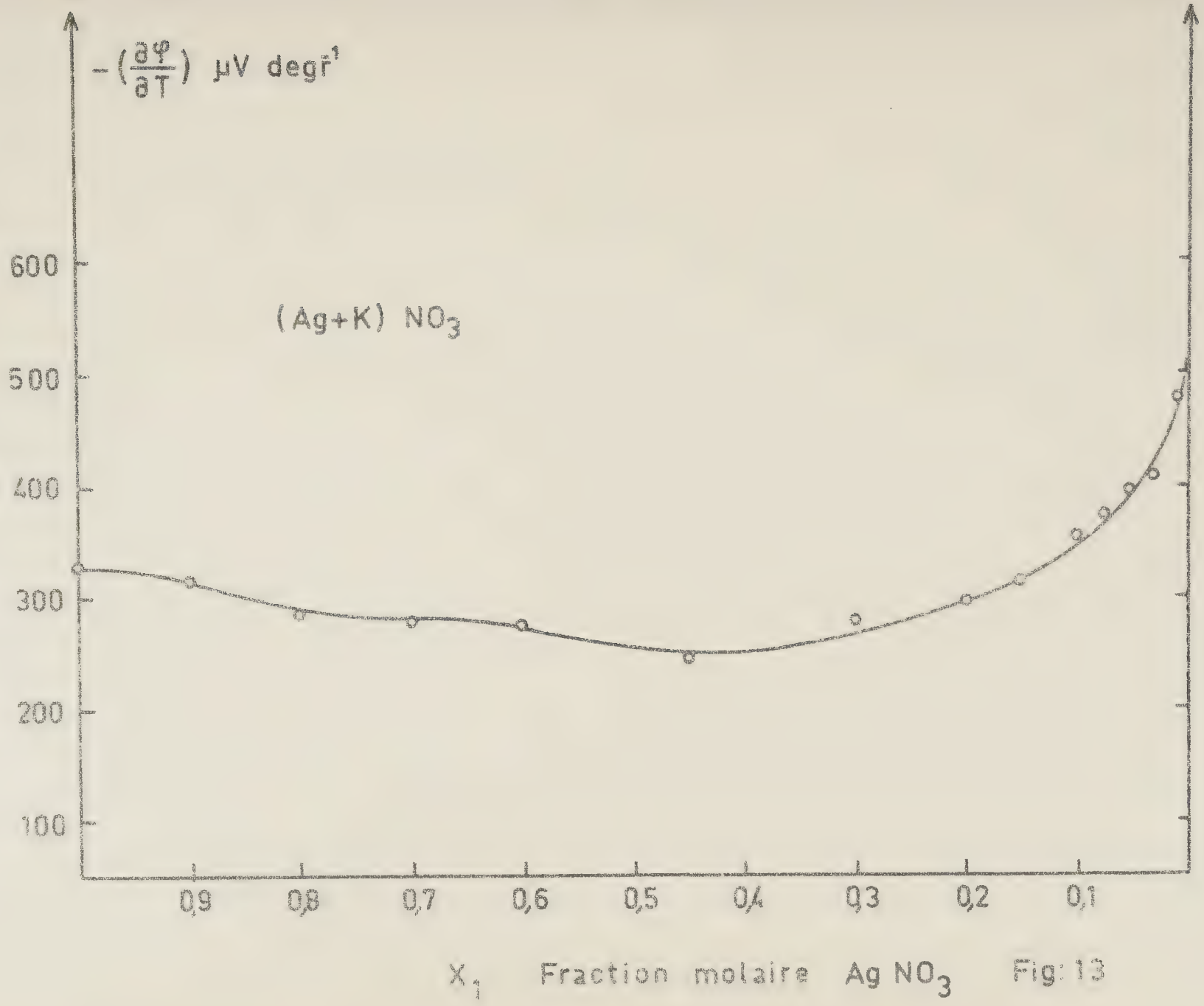

$-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)$ µV degr^{-1}
600
500
400
300
200
100
(Ag+K) NO_3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X_1 Fraction molaire Ag NO_3

Fig: 13

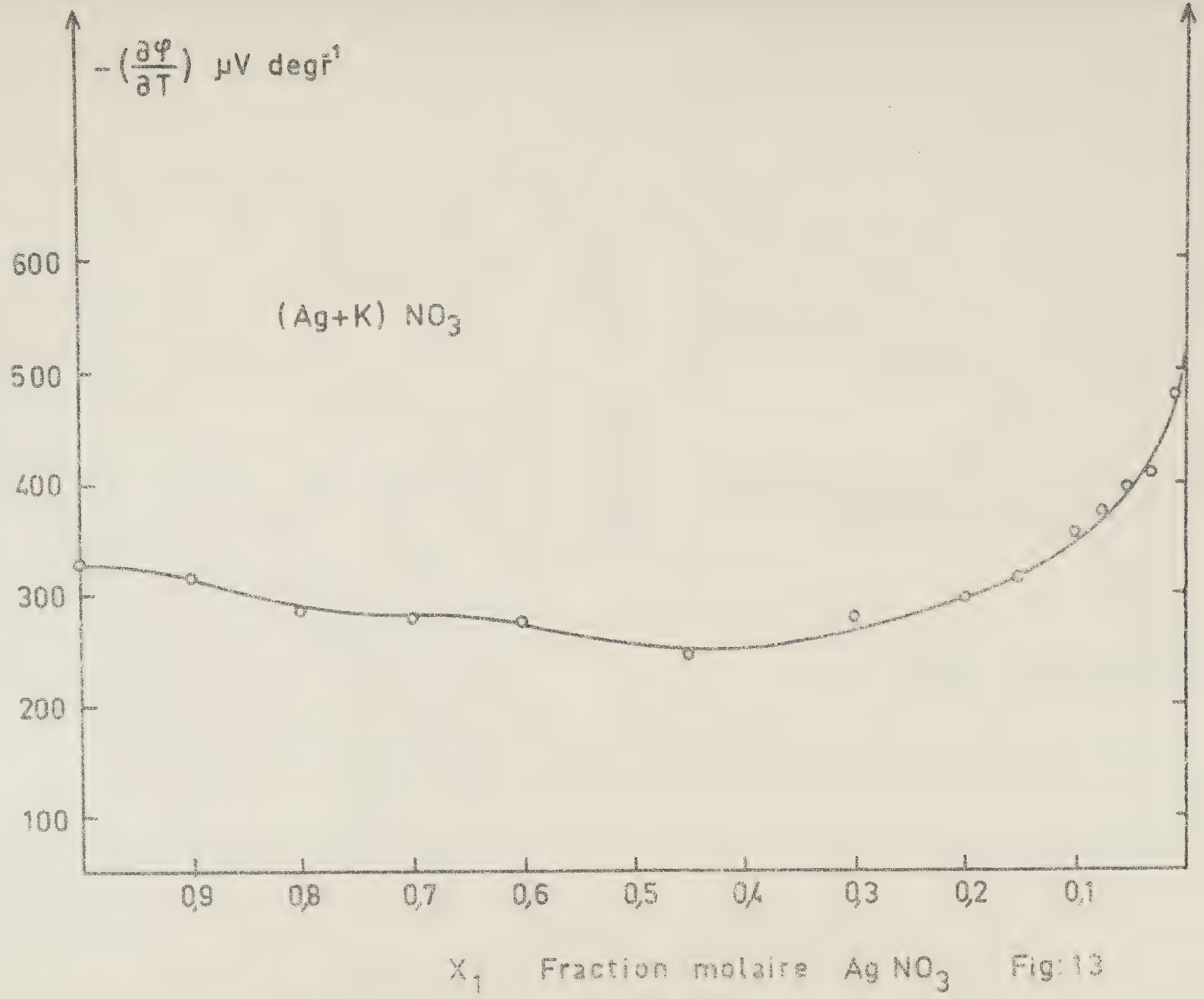

$-\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)$ µV degr^{-1}
600
500
400
300
200
100
(Ag+K) NO_3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X_1 Fraction molaire Ag NO_3

Fig: 13

nitrate de rubidium en fonction de la fraction molaire de nitrate d'argent.

x_1	$(\frac{\partial \varphi}{\partial T})_{t=o}$ $\mu V.deg^{-1}$	T_1 °C
1,00	- 325 ± 2	310
0,90	- 306 ± 2	310
0,80	- 289 ± 3	310
0,70	- 274 ± 3	310
0,60	- 284 ± 4	310
0,50	- 304 ± 5	310
0,40	- 307 ± 5	310
0,30	- 317 ± 7	310
0,20	- 315 ± 8	310
0,15	- 360 ± 10	310
0,10	- 367 ± 12	310
0,07	- 425 ± 15	315
0,05	- 463 ± 15	315

V - RESULTATS ACQUIS ANTERIEUREMENT.

Des études antérieures ont été entreprises sur les mélanges nitrate d'argent-nitrates alcalins. Nous les noterons ici, de façon à pouvoir compléter notre travail de comparaison du comportement de ces mélanges. Le mélange (Ag + Na) NO_3 a d'abord été étudié par SUNDHEIM[8] et vérifié par DUPUY[1]. Le mélange (Ag + Tl) NO_3 a été étudié par DUPUY[14]. Le thal-

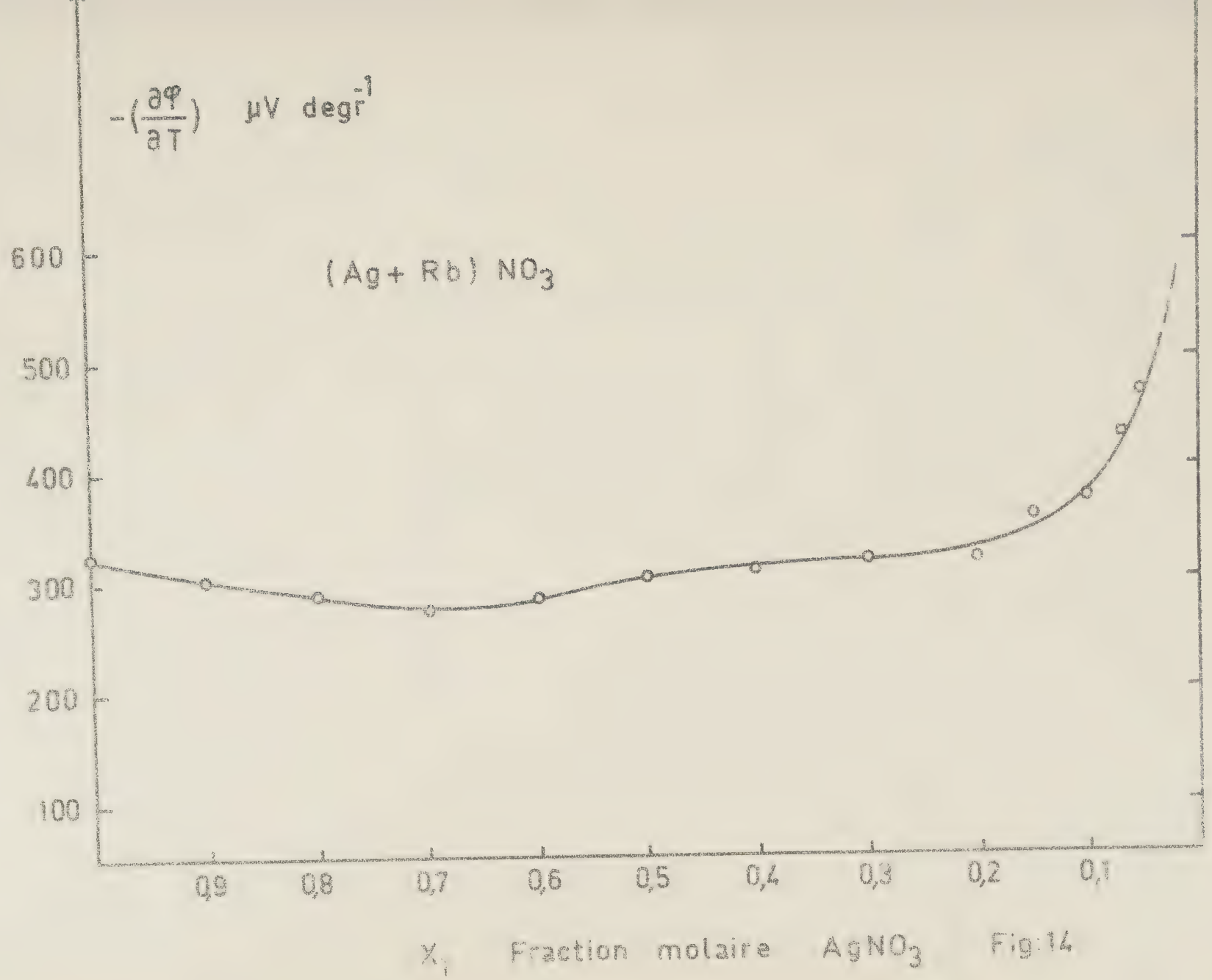

$-(\frac{\partial \varphi}{\partial T})$ μV degr^{-1}
(Ag + Rb) NO_3
600
500
400
300
200
100
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X_1 Fraction molaire $AgNO_3$

Fig: 14

lium n'est pas un alcalin, mais son comportement physico-chimique proche de celui de l'argent et de celui du rubidium, permet d'espérer des comparaisons fructueuses par leur continuité. Les résultats de ces deux auteurs sont rassemblés dans les tableaux IV et V, ainsi que sur les figures 15 et 16.

Tableau IV

Variation du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de sodium en fonction de la fraction molaire de nitrate d'argent à 310°C.

x_1	$(\frac{\partial \varphi}{\partial T})_{t=o}$ $\mu V.deg^{-1}$	T_1 °C
1,00	- 320	310
0,90	- 312	"
0,75	- 322	"
0,60	- 327	"
0,50	- 331	"
0,40	- 336	"
0,30	- 340	"
0,20	- 345	"
0,10	- 385	"

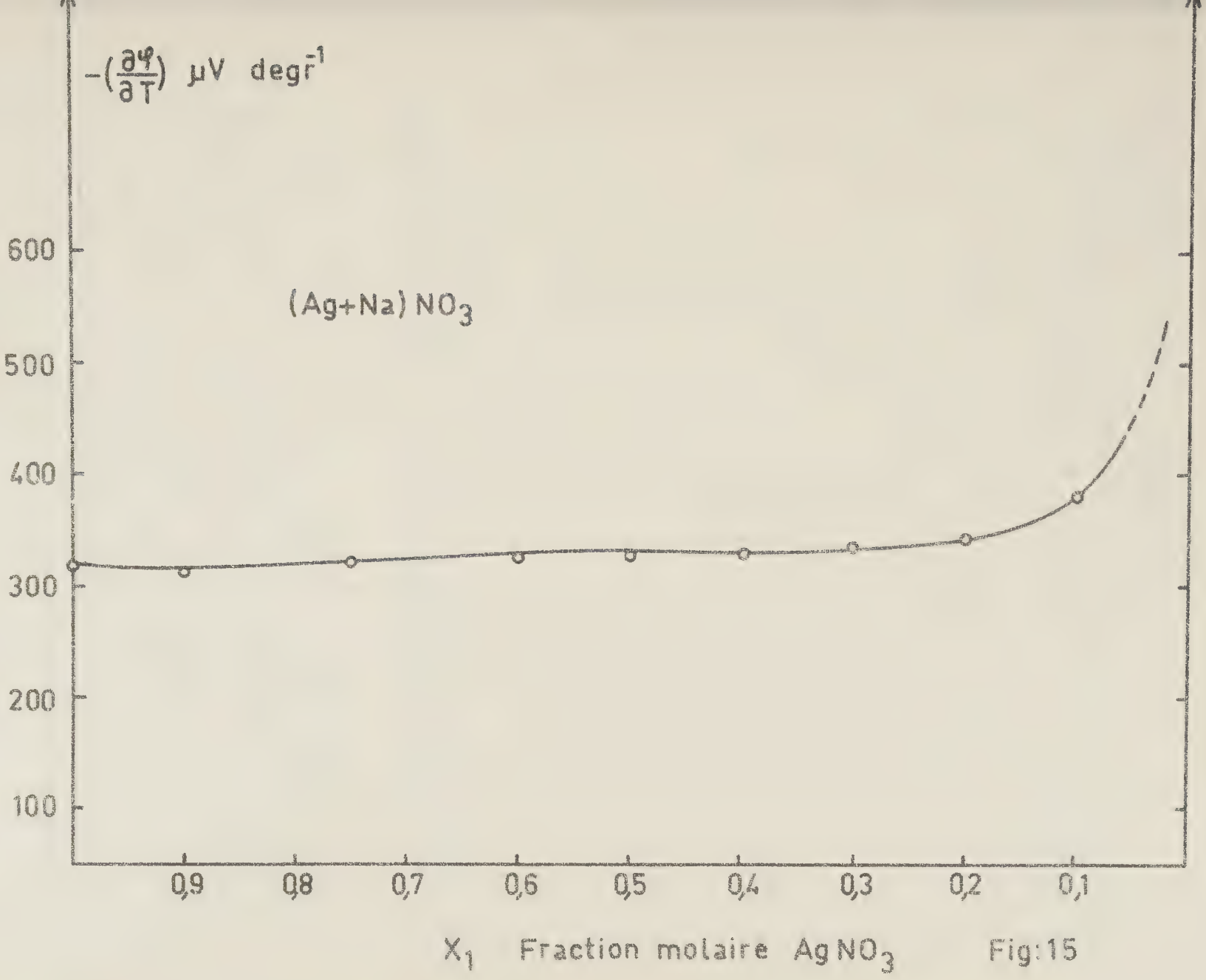

$-(\frac{\partial \varphi}{\partial T})$ µV degr^{-1}
600
500
400
300
200
100
(Ag+Na) NO_3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X_1 Fraction molaire $AgNO_3$

Fig: 15

Tableau V

Variation du pouvoir thermoélectrique initial du mélange nitrate d'argent-nitrate de thallium en fonction de la fraction molaire de nitrate d'argent.

x_1	$(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T})_{t=o}$ $\mu V.deg^{-1}$	T_1 °C
1,00	- 320	310
0,90	- 293	"
0,79	- 283	"
0,65	- 268	"
0,54	- 265	"
0,47	- 258	"
0,40	- 271	"
0,30	- 299	"
0,20	- 320	"
0,10	- 340	"

VI - COMPARAISONS DES RESULTATS DE LA VARIATION DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE INITIAL EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE EN SEL D'ARGENT.

Nous noterons ici le comportement relativement semblable de la variation du pouvoir thermoélectrique de ces mélanges en fonction de leur composition. Tout d'abord, l'introduction du nitrate alcalin dans le nitrate d'argent modifie peu la valeur du pouvoir thermoélectrique de ce dernier. La valeur reste proche de 300 $\mu V.degr^{-1}$ avec une légère tendance à l'abaissement (sauf pour le NO_3Li, où la montée est relativement rapide). Les oscil-

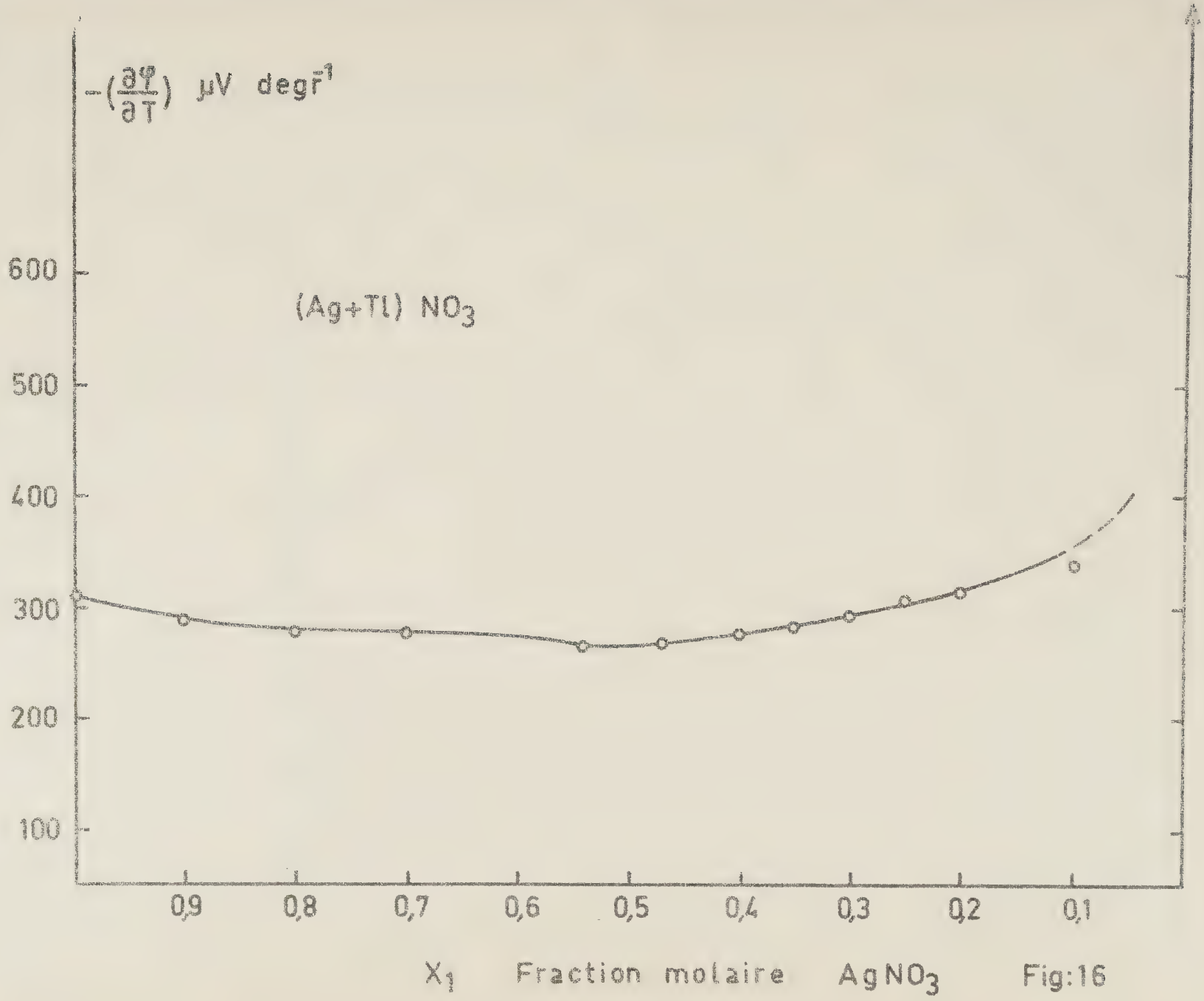

$-(\frac{\partial \varphi}{\partial T})$ µV degr^{-1}
(Ag+Tl) NO_3
600
500
400
300
200
100
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X_1 Fraction molaire $AgNO_3$

Fig:16

lations autour de cette valeur sont peu importantes (sauf pour le nitrate de lithium). A partir de la fraction molaire 0,2 en nitrate d'argent, le pouvoir thermoélectrique croît rapidement (sauf pour le lithium où cette croissance se manifeste dès $x_1 = 0,4$), traduisant ainsi l'influence du terme en $- \ln x_1$ dans l'expression du pouvoir thermoélectrique hétérogène (nous en verrons plus loin l'expression théorique (formule (31) du chapitre IV) .

La précision due à la reproductibilité des mesures dans tous les mélanges diminue progressivement jusqu'à atteindre $\pm$ 15 $\mu V.degr^{-1}$ pour les fractions molaires de l'ordre de 0,1 en nitrate d'argent. Ce manque de précision pour les mélanges riches en nitrates alcalins, a pour origine plusieurs raisons. D'une part, il y a la difficulté d'obtenir un mélange rigoureusement homogène surtout si l'un des constituants est en faible quantité. D'autre part, nous nous trouvons proche de la concentration nulle en ion réversible par rapport au métal de l'électrode, où la mesure devient impossible. Enfin, l'imprécision sur la pesée des poudres solides au cours de la préparation des mélanges augmente considérablement pour le nitrate d'argent (en faible quantité par rapport au nitrate alcalin), or, c'est dans ce domaine de composition que le pouvoir thermoélectrique varie le plus avec la valeur de x_1.

En résumé, l'allure générale des courbes $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=o} = f(x_1)$ pour les mélanges (Ag + M) NO_3 , est celle que l'on était en droit d'attendre d'après les expressions théoriques du pouvoir thermoélectrique initial et d'après les conditions expérimentales de nos mesures. Notons cependant, le comportement légèrement différent du mélange NO_3Li - NO_3Ag .

oooooooo

C H A P I T R E IV

EXPLOITATION DES RESULTATS

I - INTRODUCTION DE LA FONCTION P .

Nous avons vu dans le premier chapitre que le pouvoir thermoélectrique total pouvait être décomposé en une contribution de contact électrode/électrolyte, ou pouvoir thermoélectrique hétérogène, et en une contribution de diffusion thermique ou pouvoir thermoélectrique de diffusion. Nous avions vu également (26) que la contribution de l'interface pouvait s'exprimer en fonction de l'entropie partielle molaire des ions et des espèces réagissant à l'électrode, ce qui donne dans notre cas :

$$(29) \qquad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h = -\frac{1}{F}\left(\overline{S}_{Ag^+(\text{électrolyte})} - S_{Ag(\text{métal})}\right)$$

Rappelons que l'entropie partielle molaire de l'ion Ag^+ dans un mélange où son activité est a_1 , s'exprime suivant * :

$$\overline{S}_1 = S_1^\circ - \frac{\partial RT \ln a_1}{\partial T} = S_1^\circ - R \ln a_1 - RT \frac{\partial \ln a_1}{\partial T}$$

expression dans laquelle S_1° représente l'entropie de l'ion considéré dans le sel pur. D'autre part, en tenant compte de la relation thermodynamique classique :

$$\frac{\partial \ln a_1}{\partial T} = \frac{1}{RT^2} \frac{d\left(\frac{\overline{\Delta G}_1}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{1}{RT^2} \overline{\Delta H}_1$$

---

* Par la suite, nous affecterons de l'indice 1 toutes les fonctions physico-chimiques concernant l'ion argent ou le nitrate d'argent.

où $\overline{\Delta H}_1$ est la chaleur partielle molaire de mélange de l'espèce 1 . En exprimant l'activité en fonction du facteur d'activité γ_i et de la fraction molaire x_1 , il vient :

$$\overline{S}_1(\text{électrolyte}) = S_1^\circ - \left(R \ln x_1 + R \ln \gamma_1 - \frac{\overline{\Delta H}_1}{T} \right) \tag{30}$$

et en replaçant ce résultat dans l'expression du pouvoir thermoélectrique hétérogène, on a :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h^{o,1} + \frac{R}{F} \ln x_1 + \frac{R}{F} \ln \gamma_1 - \frac{\overline{\Delta H}_1}{F} \tag{31}$$

expression dans laquelle,

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h^{o,1} = - \frac{1}{F} \left(S_1^\circ - S_{Ag}(\text{métal})\right)$$

est le pouvoir thermoélectrique hétérogène du sel d'argent pur.

La fonction P définie dans les milieux aqueux à la suite des travaux de TYRREL[9] et introduite pour la première fois dans les sels fondus par DUPUY[20][21] a pour expression :

$$P = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h^{o,1} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_d \tag{32}$$

En explicitant le terme de diffusion, on obtient :

$$(33) \qquad P = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_h^{o,1} - \frac{1}{F\,T} \sum \frac{t_k Q_k^*}{z_k}$$

Nous voyons donc que la contribution de l'interface dans la fonction P n'intervient que par le terme $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h^{o,1}$ qui est une constante pour un mélange donné. La variation de P avec la composition du mélange ne se fera donc qu'au travers des entités de transport Q_k^* et t_k . Or cette fonction est calculable à partir de nos mesures de thermoélectricité, de mesures calorimétriques et thermodynamiques. En effet, en utilisant les expressions (25), (32) et (31), il vient :

$$(34) \qquad P = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=o} - \left(\frac{R}{F} \ln x_1 + \frac{R}{F} \ln \gamma_1 - \frac{1}{F} \frac{\Delta \bar{H}_1}{T} \right)$$

$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial i}\right)_{t=o}$ est le fruit de nos mesures de pouvoir thermoélectrique initial. γ_1 est le coefficient d'activité moyen du sel d'argent obtenu par mesures de piles de concentration ou de formation par BAKES et GUION[22] . $\Delta \bar{H}_1$ est la chaleur partielle molaire de mélange, calculée à partir des données calorimétriques de KLEPPA et de ses collaborateurs[23].

Remarquons que, à l'inverse des électrolytes aqueux, la fonction P est définie et calculable sur tout le domaine de concentration dans le cas des sels fondus.

II - CALCUL DE LA FONCTION P DANS LES MELANGES BINAIRES FONDUS DE NITRATE D'ARGENT ET DE NITRATE ALCALIN.

A partir du résultat de nos mesures de pouvoir thermoélectrique initial, et des données calorimétriques et thermodynamiques évoquées précédemment, l'application de la formule (34) donne la variation de la fonction P en fonction de la fraction molaire en nitrate d'argent. Les résultats relatifs au mélange nitrate d'argent - nitrate de lithium sont rassemblés dans le tableau VI et reproduits sur la courbe de la figure 17.

Tableau VI

NO_3Ag - NO_3Li

x_1	P $\mu V.deg^{-1}$
1,0	- 325
0,9	- 322
0,8	- 343
0,7	- 362
0,6	- 354
0,5	- 325
0,4	- 276
0,3	- 264
0,2	- 326
0,1	- 395

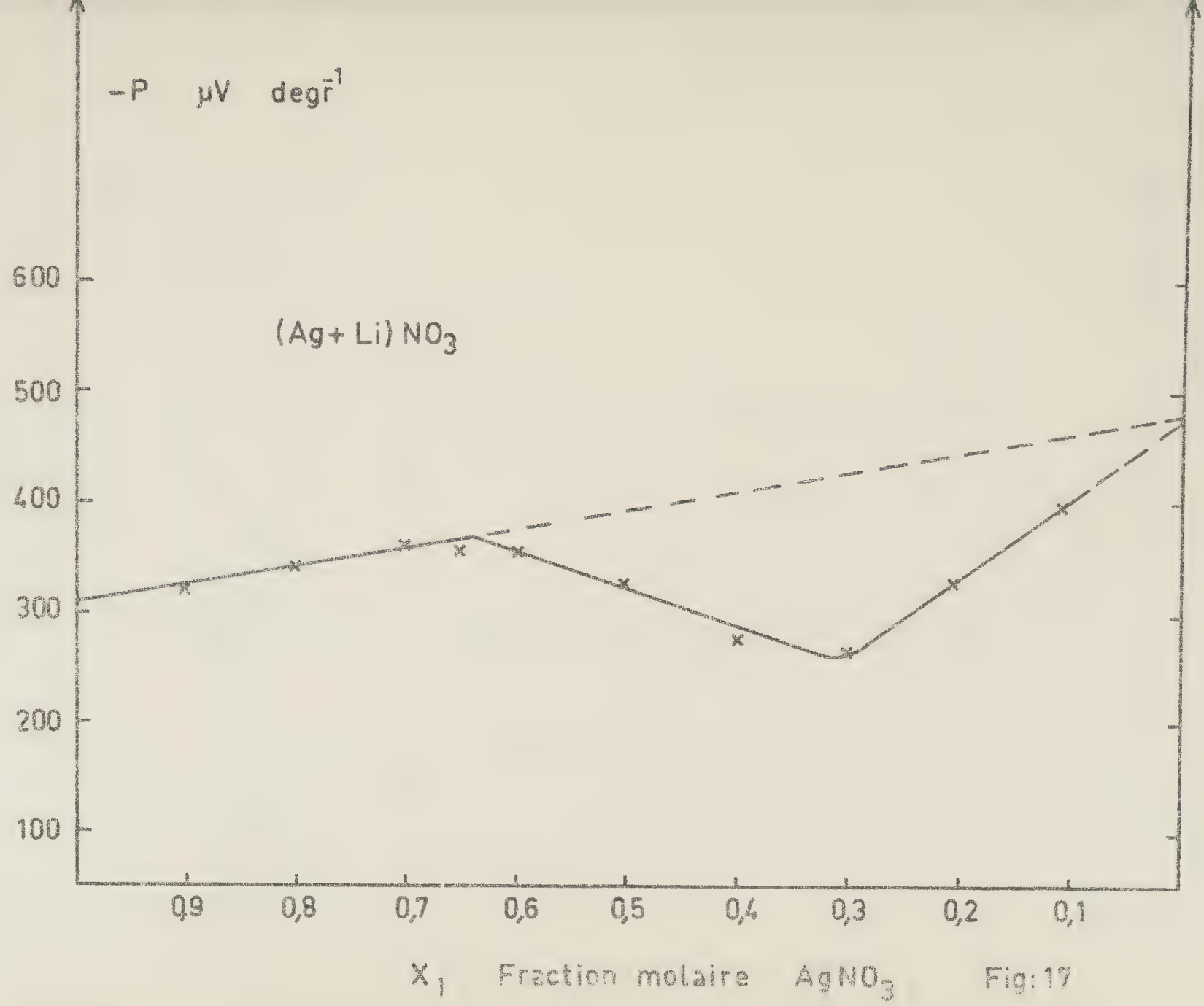

-P μV degr⁻¹
600
500
400
300
200
100
(Ag+ Li) NO3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X1 Fraction molaire AgNO3

Fig: 17

De même, dans le cas du mélange nitrate d'argent - nitrate de potassium nous trouvons (tableau VII et figure 18) :

Tableau VII

$NO_3Ag - NO_3K$

x_1	P $\mu V.deg^{-1}$
1,00	- 325
0,90	- 306
0,80	- 270
0,70	- 257
0,60	- 239
0,45	- 184
0,30	- 193
0,20	- 173
0,15	- 173
0,10	- 181
0,075	- 179
0,05	- 141
0,03	- 126
0,01	- 109

Pour le mélange nitrate d'argent - nitrate de rubidium, le calcul de la fonction P donne les résultats suivants, rassemblés dans le tableau VIII; la variation de P avec la fraction molaire en sel d'argent est reproduite sur la courbe de la figure 19.

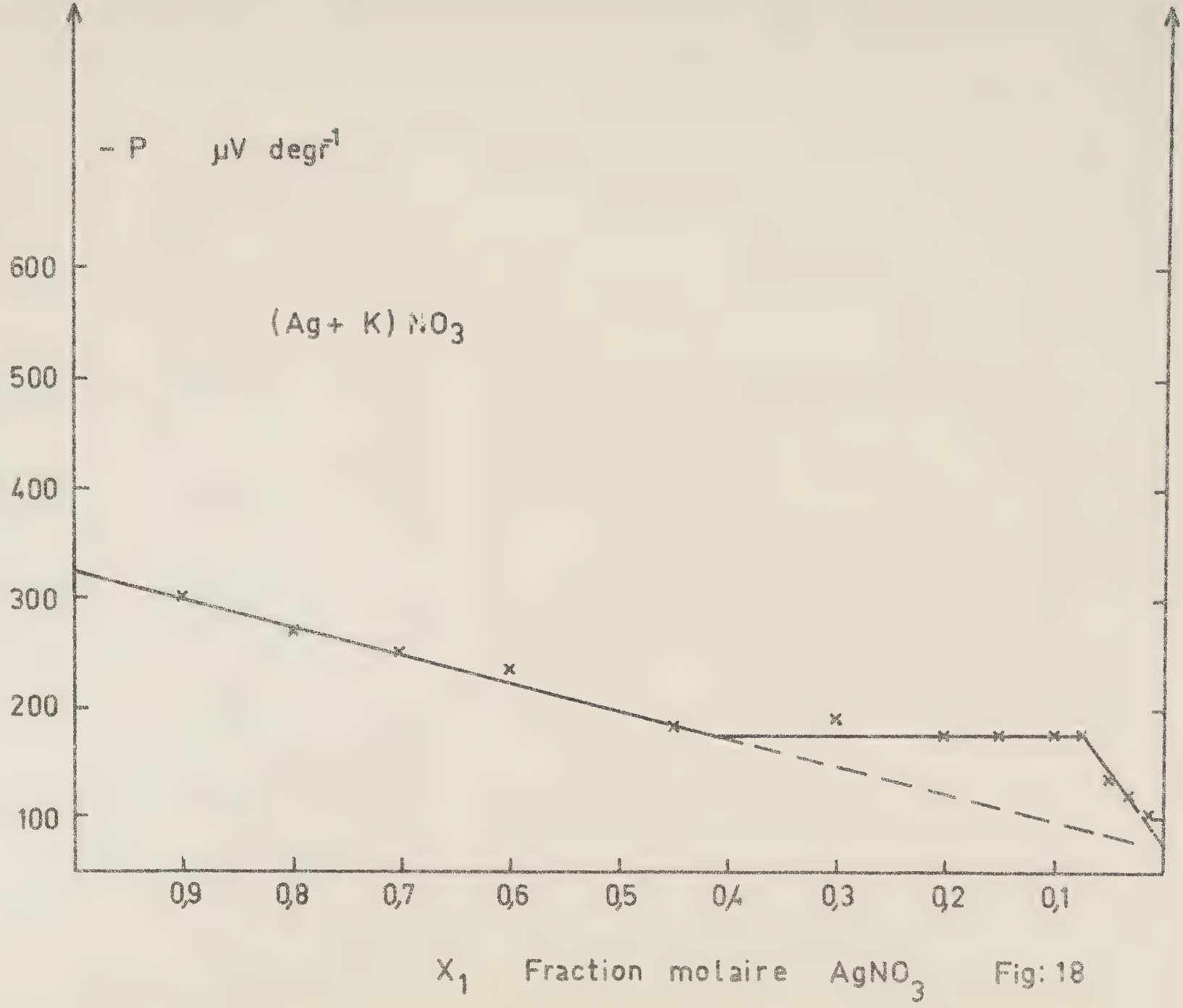

- P µV degr⁻¹
600
500
400
300
200
100
(Ag+ K) NO3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X1 Fraction molaire AgNO3

Fig: 18

Tableau VIII

$NO_3Ag - NO_3Rb$

x_1	P $\mu V.deg^{-1}$
1,00	- 325
0,90	- 301
0,80	- 277
0,70	- 252
0,60	- 252
0,50	- 260
0,40	- 249
0,30	- 239
0,20	- 220
0,15	- 230
0,10	- 215
0,07	- 234
0,05	- 224

Pour les mélanges nitrate d'argent - nitrate de sodium étudié par SUNDHEIM[8] et les mélanges nitrate d'argent - nitrate de thallium étudiés par DUPUY[14], que nous avions utilisé afin de compléter notre série de mesures du pouvoir thermoélectrique initial, de la série $(Ag + M)NO_3$ le calcul de la fonction P est également possible. Les résultats relatifs au mélange $AgNO_3 - NaNO_3$ sont rassemblés dans le tableau IX.

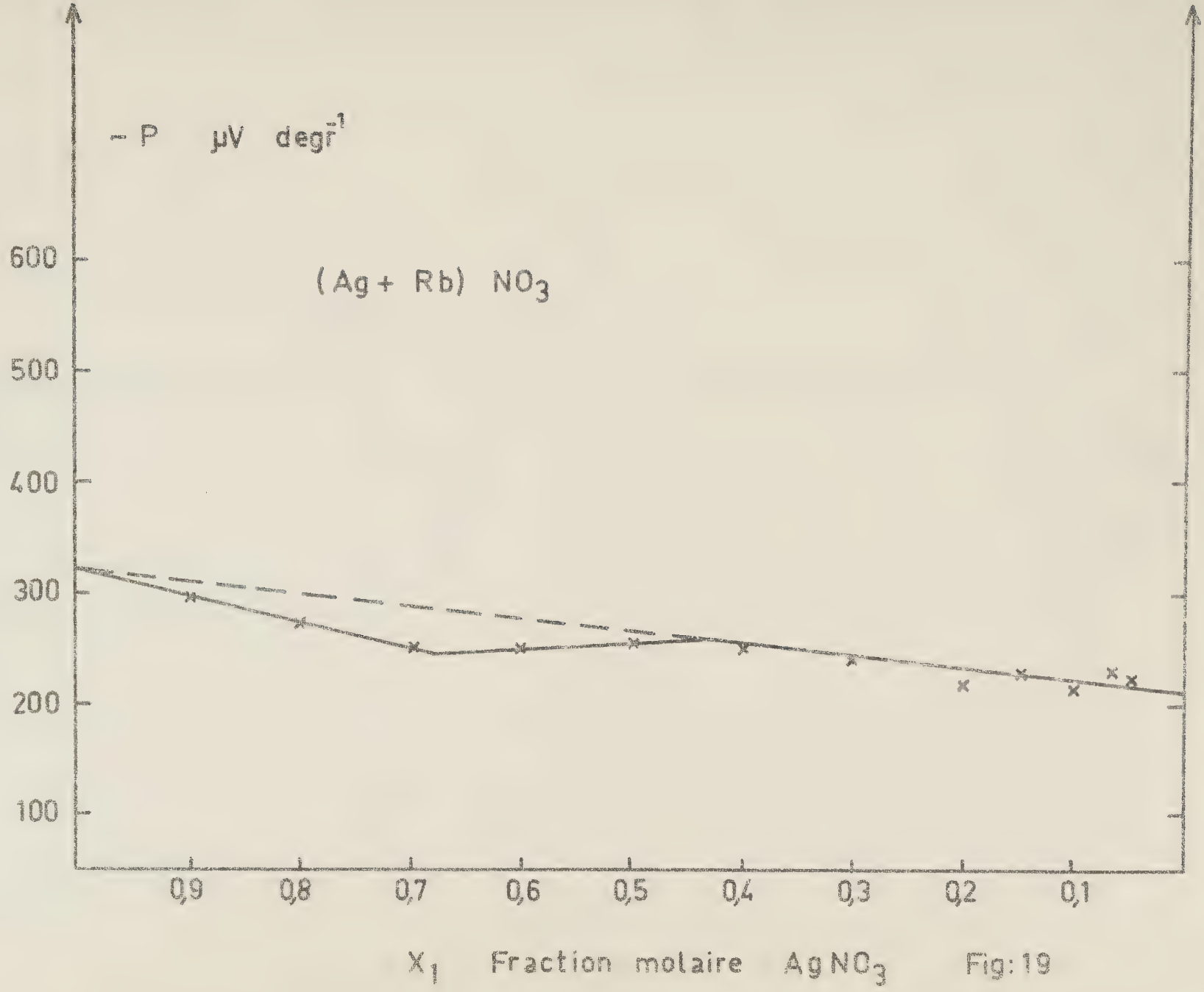

- P μV degr⁻¹
(Ag + Rb) NO3
600
500
400
300
200
100
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X1 Fraction molaire Ag NO3

Fig: 19

Tableau IX

$AgNO_3$ - NO_3Na

x_1	P $\mu V.deg^{-1}$
1,00	- 320
0,90	- 304
0,75	- 299
0,60	- 289
0,50	- 278
0,40	- 264
0,30	- 245
0,20	- 213
0,10	- 199

Ces résultats sont reproduits sur la courbe de la figure 20. De même, dans le cas du mélange nitrate d'argent - nitrate de thallium, nous obtenons (tableau X et figure 21) :

Tableau X

$AgNO_3$ - $TlNO_3$

x_1	P $\mu V.deg^{-1}$
1,00	- 320
0,90	- 284
0,79	- 263
0,65	- 231
0,54	- 212
0,47	- 193
0,40	- 192
0,30	- 195
0,20	- 181
0,10	- 142

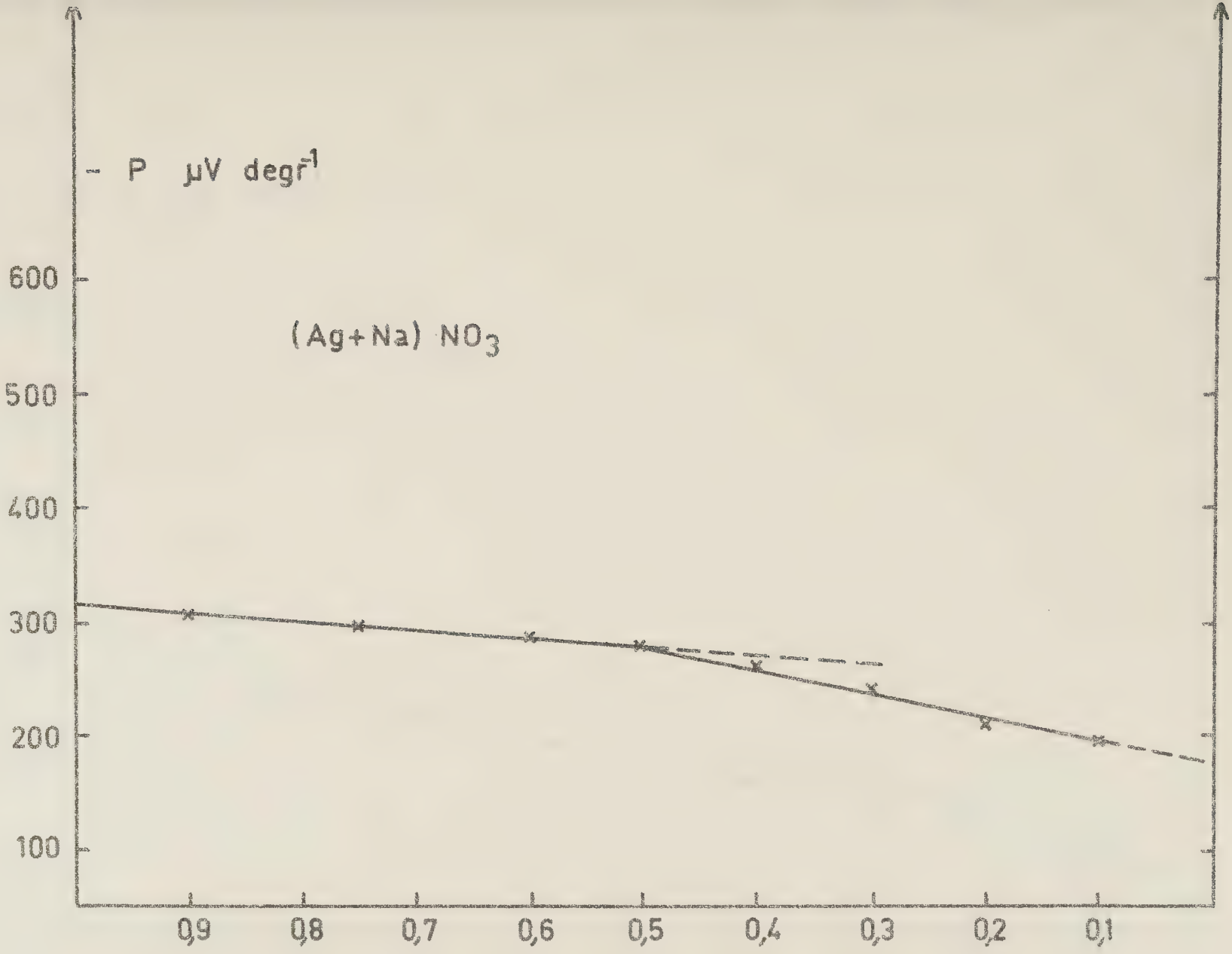

- P µV degr⁻¹
600
500
400
300
200
100
(Ag+Na) NO3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X1 Fraction molaire Ag NO3

Fig: 20

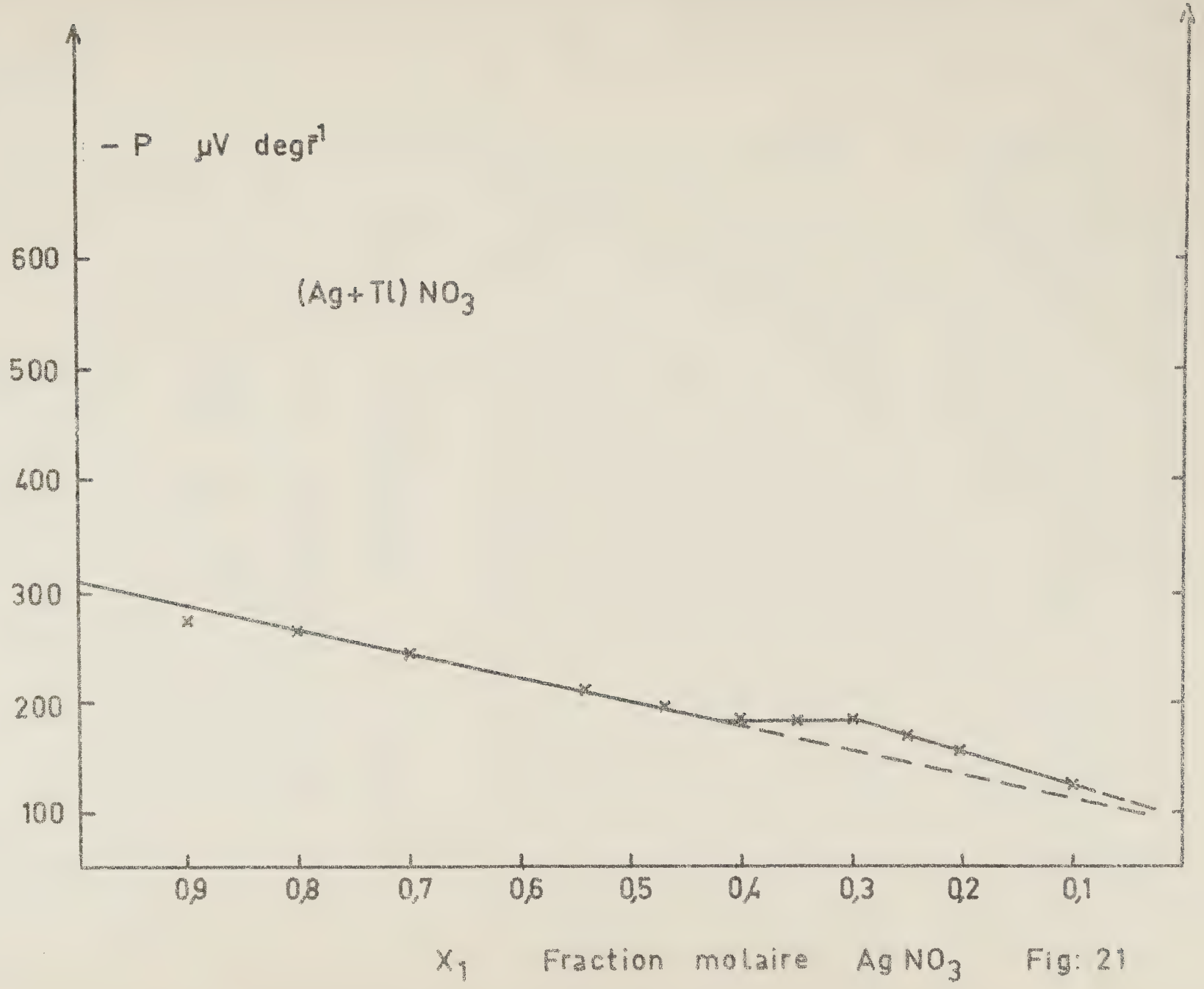

– P µV degr⁻¹
600
500
400
300
200
100
(Ag+Tl) NO3
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
X1 Fraction molaire Ag NO3

Fig: 21

Remarquons tout d'abord que l'incertitude sur la fonction P est plus grande que celle obtenue sur le pouvoir thermoélectrique initial. Le calcul de P s'effectue en effet à partir de trois données expérimentales dont les erreurs s'ajoutent, la contribution la plus défavorable étant due aux données calorimétriques (chaleur partielle molaire de mélange).

A la précision de ces résultats près, nous voyons que toutes les fonctions P (figures 17 à 21) présentent des variations linéaires en fonction de la composition du mélange, au moins sur certains segments. La linéarité est surtout remarquable dans les zones de forte concentration en Ag^+, et dans celles de très faible concentration en Ag^+. Cette dernière particularité permet une extrapolation facile de la fonction P pour une concentration nulle en sel d'argent. Le pouvoir thermoélectrique initial des mélanges étudiés n'est pas en effet mesurable avec des électrodes d'argent pour $x_1 = 0$, mais la valeur de P extrapolée permettra de l'atteindre.

III - EXTRAPOLATION DE LA FONCTION P .

Nous avons vu que l'expression de P s'écrivait :

$$P = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)^{o}_{h} - \frac{1}{F\,T} \sum \frac{\bar{t}_k Q^{*}_k}{z_k}$$

On en déduit, dans le cas d'un mélange (Ag + M) NO_3 :

$$\lim_{x_1 \to 0} P = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)^{o}_{h} - \frac{1}{FT}\left(t_{M^+} Q^{*}_{M^+} - t_{NO_3^-} Q^{*}_{NO_3^-}\right)$$

qui, compte tenu des relations :

$$\sum c_i Q^{*}_{i} = 0 \qquad \text{et} \qquad \sum t_i = 1$$

permet d'écrire :

$$\lim_{x_1 \to 0} P = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)^{o}_{h} - \frac{Q^{*}_{M^+}}{FT} \tag{35}$$

A une constante et à un facteur multiplicatif près, la limite de P représente la chaleur de transfert de l'ion étranger à l'interface. Par conséquent, si l'extrapolation est possible et si nous pouvons calculer le pouvoirthermoélectrique hétérogène du sel d'argent pur, nos mesures vont permettre d'atteindre les chaleurs de transport des métaux alcalins.

1 - Calcul du pouvoir thermoélectrique hétérogène du sel d'argent pur.

Nous avions vu que le pouvoir thermoélectrique hétérogène dans le sel d'argent pur s'exprimait suivant :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)^{\circ}_{h} = - \frac{1}{F} \left(S^{\circ}_{Ag^+}(\text{électrolyte}) - S_{Ag}(\text{métal})\right)$$

L'entropie de l'ion argent dans le métal est obtenu directement à partir de la lecture de la chaleur spécifique dans les tables thermodynamiques et application de la formule classique :

$$S = \int_{T_o}^{T} C_p \, dT$$

Pour un sel fondu simple, si nous nous basons sur les notions relatives à leurs structures mises en évidence par les mesures spectroscopiques (notion d'ordre à courte distance, préservation de la symétrie locale avec réduction du nombre de coordination et des distances interatomiques) nous pouvons en première approximation prendre en considération l'hypothèse de WAGNER[24] . Cette hypothèse attribue pour l'entropie partielle molaire de l'ion considéré, la valeur moitié de l'entropie totale du sel :

$$\bar{S}_{M^+} = \frac{1}{2} S_{MX}$$

Si de plus selon PITZER[15] nous corrigeons cette relation en tenant compte de la différence de masse des deux ions, nous obtenons :

$$\bar{S}_{M^+} = \frac{1}{2} \left(S_{MX} + \frac{3}{2} R \ln \frac{M_{M^+}}{M_{X^-}} \right)$$

L'entropie du sel est calculée, de la même manière que celle de l'argent métallique, en consultant les tables de données calorimétriques et en appliquant :

$$S = \int_{T_o}^{T} C_p \, dT$$

2 - Vérifications de la validité de l'approximation de WAGNER - PITZER .

Il a été possible d'effectuer une vérification de la validité de cette approximation, grâce aux études effectuées dans notre laboratoire par LEONARDI et POILLERAT[25], par la démarche suivante :

Le calcul de la fonction P relative à la thermopile :

$$(A) \qquad \underset{T}{Ag} \; / \; AgBr \; , \; KBr \; / \; \underset{T + \Delta T}{Ag}$$

basé sur les données de HILDEBRANDT, SALSTROM[26] , KLEPPA[27], et des mesures de pouvoir thermoélectrique de POILLERAT, conduit à une valeur limite de P pour $x_{Ag^+} \rightarrow 0$ dans le mélange AgBr, KBr .

Les mesures de LEONARDI relatives à la thermopile :

$$(B) \qquad C \; / \; Br_2 \; / \; \underset{T \quad T + \Delta T}{KBr} \; / \; Br_2 \; / \; C$$

permettent de donner une valeur à l'expression du pouvoir thermoélectrique en fonction de l'entropie partielle molaire de Bi dans KBr et de la chaleur de transport de K^+ .

Une comparaison des résultats de (A) et de (B) est possible en évaluant $S^\circ_{Ag^+}$ dans AgBr et $S^\circ_{Br^-}$ dans KBr par application de l'hypothèse de WAGNER et PITZER. Les calculs effectués à partir des données de POILLERAT et LEONARDI conduisent à :

interface Ag/AgBr $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)^\circ_h = -230\ \mu V.deg^{-1}$ à partir des piles (A) et (B)

$\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)^\circ_h = -280\ \mu V.deg^{-1}$ à partir des mesures de chaleur spécifique de AgBr

La concordance est donc satisfaisante à 17 % près. L'écart enregistré est attribué non à une incertitude sur les mesures expérimentales de thermopiles (2 % près), mais plus précisément au fait que l'approximation de WAGNER et PITZER ne s'applique pas rigoureusement au bromure d'argent dont il faut prendre en considération la nature non totalement ionique des forces de liaison. En effet, une contribution covalente modifiera l'entropie partielle molaire de Ag^+ par restriction des degrés de liberté.

3 - Résultats de l'extrapolation.

Nous avons vu que les fonctions P de nos mélanges de nitrates présentaient des domaines de linéarité. Cette linéarité de P se

manifeste notamment dans les régions de faibles concentrations en sel d'argent. Par conséquent, la valeur $\lim_{X_{Ag} \to 0} P$ pourra être obtenue avec une bonne précision par extrapolation graphique.

Les résultats du calcul de $Q^*_{M^+}$ à partir des valeurs extrapolées de P et de la valeur de $(\frac{\partial \varphi}{\partial T})^o_h$ obtenue par WAGNER-PITZER sont groupés dans le tableau XI. Remarquons que le calcul de l'entropie partielle molaire de l'ion argent suivant l'hypothèse de WAGNER et PITZER doit être corrigée de la réduction d'entropie due à la rotation de l'ion nitrate dans le mélange, c'est-à-dire que l'on applique en fait la formule :

$$\bar{S}_{Ag^+}(AgNO_3) = \frac{1}{2}\left(\bar{S}_{AgNO_3} - S_r + \frac{3}{2} R \ln \frac{M_{Ag^+}}{M_{NO_3^-}}\right)$$

La gêne à la rotation S_r dans les nitrates fondus est estimée selon PITZER[15] à 19,7 cal/mole. Notons que la valeur de $Q^*_{M^+}$ est obtenue directement à partir de l'étude de la thermopile $Ag \underset{T}{/} AgNO_3 \underset{T+\Delta T}{/} Ag$

Tableau XI

	$Q^*_{M^+}$ cal/mole	P $\mu V.deg^{-1}$
NO_3Li	+ 2 958	- 470
NO_3Na	- 941	- 180
NO_3K	- 2 151	- 90
NO_3Rb	- 538	- 210
NO_3Ag	+ 1 049	
NO_3Tl	- 2 151	- 90

4 - Remarque sur les électrodes réversibles par rapport à l'ion nitrate.

Les valeurs de $Q^*_{M^+}$ dans les mélanges de nitrates auraient pu être calculées plus simplement par l'étude des piles :

électrode réversible par rapport à NO_3^- / T — NO_3M — / T + ΔT électrode réversible par rapport à NO_3^-

Malheureusement, si des électrodes réversibles par rapport à l'anion NO_3^- ont pu être réalisées par KETELAAR[28], leur stabilité et leur reproductibilité rendent leur emploi délicat et imprécis.

V - COMPARAISON DES CHALEURS DE TRANSFERT DES ALCALINS DANS LES BROMURES, CHLORURES ET NITRATES FONDUS.

Les nitrates fondus sont des liquides ioniques dont le comportement physicochimique est difficile à interpréter à la lumière des théories actuelles. Ceci est dû essentiellement à la structure complexe de l'ion NO_3^- . Ce problème ne se rencontre plus dans les bromures ou les chlorures alcalins, dont les ions peuvent être assimilés en première approximation à des sphères chargées. Néanmoins, les nitrates sont généralement choisis dans les études préliminaires d'un phénomène physicochimique en milieu fondu à cause de leur point de fusion relativement peu élevé, ce qui per-

met une approche des problèmes de technologie à haute température plus aisée. Aussi, afin d'enrichir nos possibilités d'interprétation du comportement de la série des mélanges (Ag + M) NO_3 , est-il interessant de comparer les résultats de nos calculs à ceux effectués à partir de mesures de thermoélectricité sur d'autres séries de liquides ioniques plus simples.

Le tableau XII groupe les résultats de FISCHER[29] pour les chlorures, ceux de LEONARDI[30] pour les bromures et ceux du présent travail pour les nitrates.

Tableau XII

	CHLORURES T = 1,05 T_f		BROMURES T = 1,05 T_f		NITRATES T = 583°K	
	M^+ / M^-	Q* cal/mole	M^+ / M^-	Q* cal/mole	M^+ / M^-	Q* cal/mole
Li^+	0,195	+ 220	0,087	- 1070	0,112	+ 2958
Na^+	0,648	- 1060	0,288	- 1800	0,371	- 941
K^+	1,102	+ 440	0,489	- 1530	0,631	- 2151
Rb^+	2,410	+ 1150	1,070	———	1,379	- 538
Cs^+	3,748	+ 1340	1,663	+ 610	2,144	———
Ag^+	3,04	+ 2800	1,35	+ 3300	1,740	+ 1049
Tl^+	———	———	———	———	3,297	- 2151

Les résultats du tableau XII sont représentés graphiquement sur la figure 22.

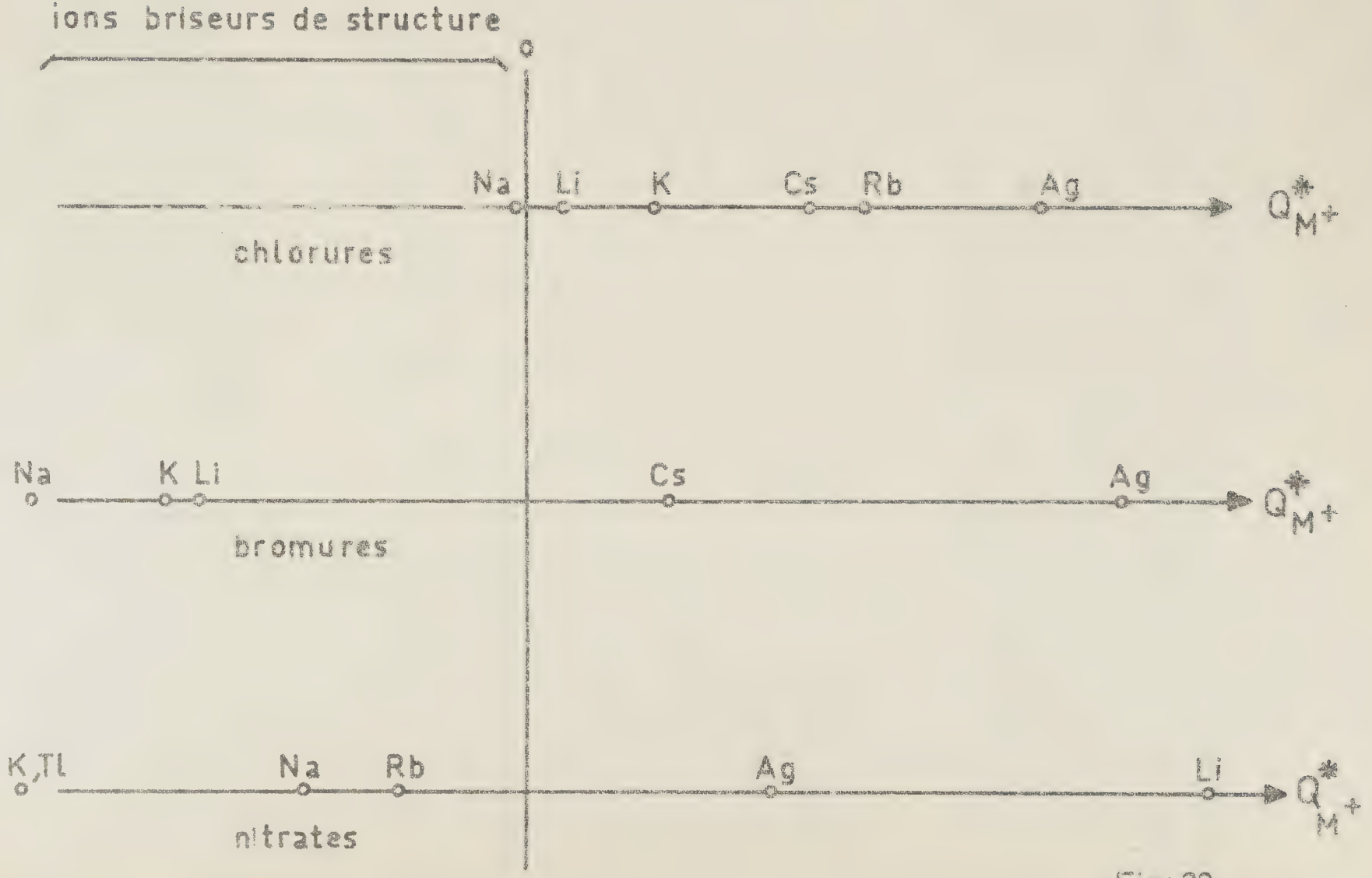

ions briseurs de structure
0
Na
Li
K
Cs
Rb
Ag
$Q^*_{M^+}$
chlorures
Na
K Li
Cs
Ag
$Q^*_{M^+}$
bromures
K,Tl
Na
Rb
Ag
Li
$Q^*_{M^+}$
nitrates

Fig: 22

Remarquons que les séries bromures et chlorures sont semblables si on excepte l'inversion du lithium. Le comportement particulier du lithium dans les différents domaines physicochimiques, se retrouve ici une fois de plus. D'autre part, comme nous l'avons déjà dit, la difficulté de manipulation d'un sel de lithium parfaitement anhydre rend toutes les mesures qui lui sont propres, peu précises et sujettes à caution.

Pour les nitrates, par contre, les valeurs sont très dispersées, et l'ordre suivi n'est pas celui des halogènes, ni celui que l'on pourrait attendre d'après la progression habituelle des propriétés physicochimiques de la série alcaline. La progression obtenue ici pour les $Q^*_{M^+}$ est cependant la même que celle obtenue plus tard par SINISTRI[31] sur ces mélanges, bien que les valeurs trouvées ne soient pas les mêmes. Ce dernier attribue arbitrairement une valeur nulle pour $Q^*_{Ag^+}$, alors que nous l'estimons à 2800 cal/mole dans le nitrate d'argent pur, par application de l'hypothèse de WAGNER-PITZER. D'autre part, les mesures de SINISTRI sont effectuées dans des conditions expérimentales différentes des nôtres (électrodes en fil d'argent nu, four ....).

Pour les halogénures alcalins, la valeur du potentiel de diffusion thermique (ou de la chaleur de transport), varie avec la masse des deux ions, présentant une inversion de signe correspondant à l'égalité des masses atomiques, (cf. tableau XII) c'est-à-dire, à l'égalité des entropies partielles molaires des deux constituants ioniques du sel. Ce résultat est à

rapprocher des constatations de CHANU[32] dans les électrolytes aqueux. Cet auteur met en évidence le fait que le potentiel d'équilibre serait indépendant de l'électrolyte à dilution infinie, et ne dépendrait que de l'ion réversible commun à tous les sels étudiés. Dans le cas des sels fondus[33], ce résultat est valable, tant que l'ion reste dans une même classe de composés, c'est-à-dire pour les séries que nous venons de comparer, si l'on exclut les sels d'argent .

Pour les nitrates, si nous notons des anomalies pour Ag^+ et Li^+ conformes à celles observées dans les séries précédentes, le critère de masse est moins respecté, en particulier pour Na^+. Ceci peut être lié à la disparité des structures de ces composés avant fusion et la complexité de l'ion NO_3^- . En effet, l'ordre à courte distance observé pour les sels fondus dans les clichés de rayons X est le fait de l'existence d'"îlots" cristallins extrêmement mal définis (cristallites), sortes de "débris" de ce qu'était le sel avant fusion. Il est logique de penser que ces cristallites conservent les mêmes éléments structuraux que le cristal dont ils sont issus, tout au moins si l'on ne se trouve pas à une température très supérieure au point de fusion.

Nous avons effectué une comparaison des valeurs de $Q^*_{M^+}$ dans la série des nitrates, avec la densité de cohésion et la structure des sels avant fusion. Nous obtenons le tableau suivant :

Tableau XIII

	K^+	Tl^+	Na^+	Rb^+	Ag^+	Li^+
Q^* cal/mole	- 2100	- 2100	- 900	- 500	+ 1000	+ 2900
densité de cohésion	2,9	2,9	3,8	2,6	4,3	5,0
structure avant fusion	Trigonal	Cubique	Trigonal	Cubique	Trigonal	Cubique

Notons que les densités de cohésion figurant dans ce tableau n'ont pas été prises suivant PRIGOGINE comme le rapport de l'énergie de vaporisation au volume molaire, mais comme le rapport de l'énergie de réseau au volume molaire. La progression des chaleurs de transport suit celle des densités de cohésion à l'inversion Na - Rb près. Là encore, la disparité des structures rend la comparaison difficile.

Les progressions des chaleurs de transfert des ions alcalins dans les nitrates fondus sont à rapprocher des hypothèses émises par AGAR[4] sur les ions "briseurs de structures" dans les milieux aqueux. Ce dernier attribue les valeurs négatives des chaleurs de transfert aux ions qui détruisent par leur présence l'ordre local qui existait avant leur transfert. Il constate que c'est le cas notamment pour les ions K^+ et Na^+ d'un même sel par

rapport aux autres ions alcalins. Nous pouvons voir en effet sur la figure 22, que les valeurs les plus faibles de Q^* sont obtenus entre autres pour le sodium et le potassium.

D'autre part, la valeur du coefficient de Soret, bien qu'étudiée à partir de montages expérimentaux peu élaborés, à toujours été trouvée positive, c'est-à-dire avec Q^*_{Ag+} plus grand que Q^*_{M+} . Ce résultat (excepté pour Li) est bien en accord avec la série obtenue. $Q^*_{Ag+} > Q^*_{M+}$ est également en accord avec un enrichissement de Ag^+ du côté froid[34][35][36][37].

VI - INTERACTIONS EN COURS DE MELANGE DANS LA SERIE BINAIRE (Ag + M) NO_3.

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons entrevu la possibilité d'obtenir des chaleurs de transfert à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique initial. L'introduction de la fonction P , l'étude de ses variations avec la composition du mélange, ont permis une extrapolation à concentration nulle en sel d'argent et l'obtention de ces résultats. Nous voudrions présenter maintenant un deuxième aspect de l'intérêt de l'étude des variations de P avec x_1.

Nous avons pu noter que la fonction P présente deux segments rectilignes. Remarquons maintenant que dans tous les mélanges étudié (sauf pour le mélange nitrate d'argent - nitrate de sodium) l'extrapolation du premier segment rectiligne correspondant aux fortes concentrations en sel

d'argent) rejoint l'extrapolation du second segment (correspondant aux faibles concentrations en sel d'argent).

Cette constatation va nous permettre de définir une régularité par rapport aux propriétés de transport, pour un mélange dont la fonction P serait une fonction linéaire de la fraction molaire de l'un des constituants, sur tout le domaine de concentration. Aucun des mélanges étudiés au cours du présent travail n'est régulier par rapport à la diffusion thermique, mais tous présentent des domaines de régularité variables suivant chaque système. Par exemple, dans le mélange (Ag + K) NO_3 , l'écart à la régularité se manifeste dans le domaine $0,1 < x_1 < 0,4$.

P étant à la fois fonction des nombres et des chaleurs de transport, des données sur les premiers peuvent s'avérer intéressantes. Malheureusement, les résultats expérimentaux actuels sont rares et peu précis. Notons cependant les données de DUKE et OWENS[38][39] (figure 23) sur les nombres de transfert du mélange $AgNO_3$ - KNO_3. Les points expérimentaux s'éloignent de la pente moyenne correspondant à une variation linéaire de t_i avec la concentration (figure 18) dans le domaine $x_1 = 0,1 - 0,4$. C'est précisément dans ce domaine que l'on note un écart maximum à la linéarité pour P . Cependant, les écarts constatés sur les pentes de $t_i = f(x_1)$ ne suffisent pas à justifier quantitativement l'importance de celui observé sur P . Nous pouvons en déduire des variations plus intenses des chaleurs de transfert dans ce domaine, traduisant ainsi des perturbations dans le "réseau"

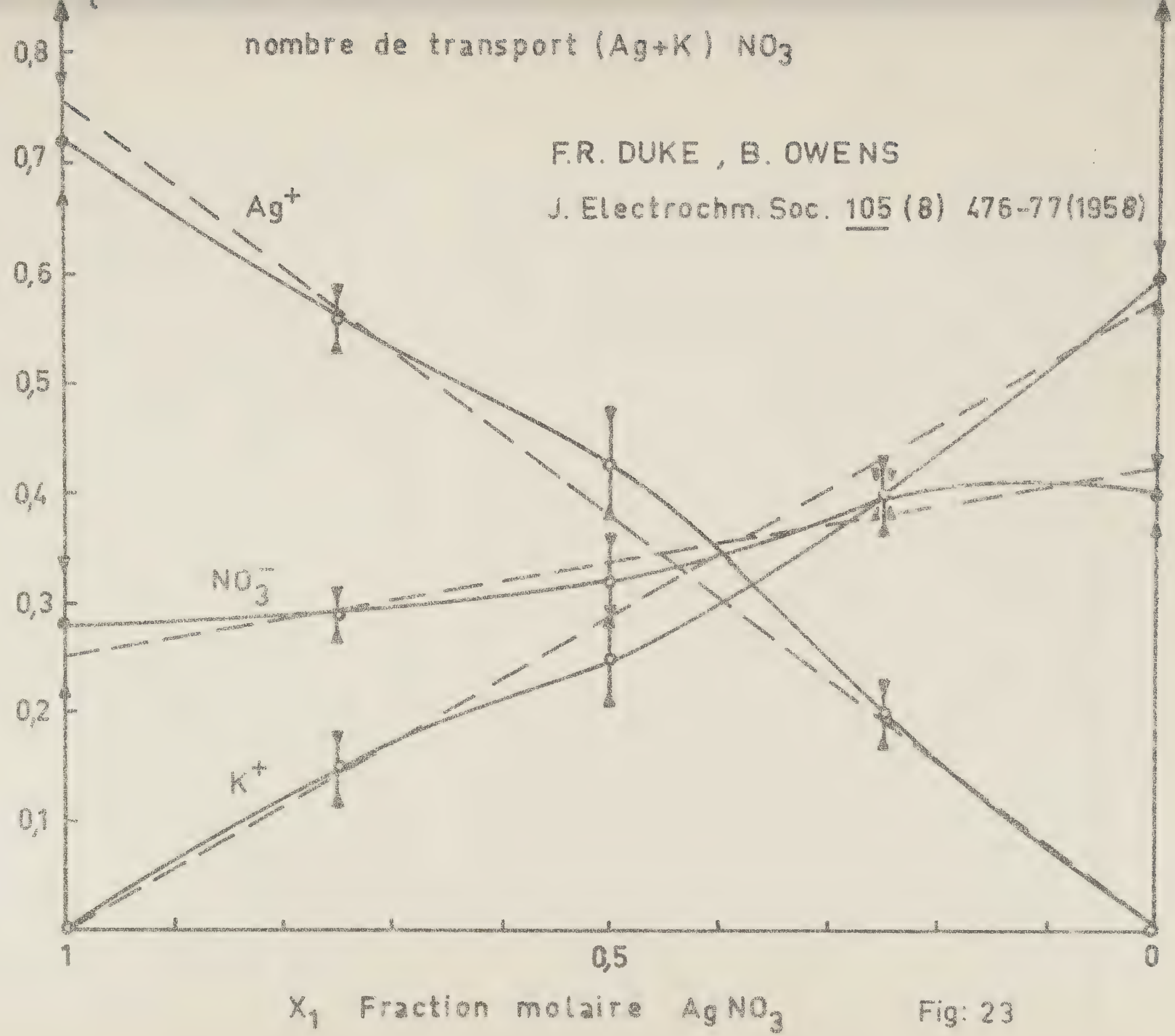

nombre de transport (Ag+K) NO_3
F.R. DUKE , B. OWENS
J. Electrochm. Soc. 105 (8) 476-77 (1958)
Ag^+
NO_3^-
K^+
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
1
0,5
0
X_1 Fraction molaire $AgNO_3$

Fig: 23

NO_3K par l'ion Ag^+, ce, bien entendu, par rapport au phénomène de diffusion thermique. Une étude de la variation de P comparée à celle des nombres de transfert a été également faite par DUPUY et col.[20] à partir des résultats de DUKE et LAITY [40] sur le mélange $AgNO_3$ - $NaNO_3$.

Des études comparatives entre mélanges peuvent être menées. Remarquons tout d'abord le comportement très voisin de la fonction P pour les mélanges $AgNO_3$ - KNO_3 et $AgNO_3$ - $TlNO_3$. La pente de la portion linéaire dans le domaine x_1 = 1,0 - 0,5 est la même pour les deux systèmes, ce qui entraîne une même valeur extrapolée de P et par conséquent, une même valeur de la chaleur de transfert pour K^+ et Tl^+ dans le sel pur. Nous pouvons donc supposer des propriétés de transfert très voisines pour les deux mélanges considérés, la seule différence intervenant dans l'intensité de la perturbation notée dans le domaine x_1 = 0,1 - 0,4.

Le mélange nitrate d'argent - nitrate de lithium manifeste sa particularité par une croissance de P en fonction de x_1. Ceci laisse supposer un effet Soret inverse de celui des autres alcalins dans les mélanges avec le nitrate d'argent, sur la majeur partie du domaine de concentration. Par ailleurs, les perturbations notées par rapport à la régularité des propriétés de transport sont beaucoup plus importantes que dans les autres mélanges.

La fonction P du mélange (Ag - Na) NO_3 présente deux parties rectilignes se coupant à $x_1 = 0,5$, sous un angle assez faible. En ce sens son comportement se singularise par rapport aux autres mélanges. En effet, on ne retrouve plus la coïncidence des extrapolations des deux parties rectilignes, et la manifestation d'un certain écart à la régularité. En fait, si la précision des auteurs de cette mesure est identique à la nôtre, les marges d'erreur permettraient de faire passer une seule droite parmi les points expérimentaux. On aurait ainsi un mélange régulier par rapport aux propriétés de transport. Ceci est d'autant plus probable que les mesures des nombres de transport des ions Na^+ et Ag^+ déjà citées plus haut montrent une variation linéaire et identique pour ces derniers en fonction de leur fraction ionique dans le mélange (Ag + Na)NO_3 . Nous avons donc de bonnes raisons de supposer une non-perturbation du réseau nitrate d'argent -par l'introduction du nitrate de sodium.

Enfin, pour le mélange $AgNO_3$ - $RbNO_3$, la perturbation intense des propriétés de transport se manifeste dans les régions de forte concentration en sel d'argent ; le comportement général restant semblable à celui des autres systèmes étudiés.

Dans un article récent, SINISTRI[42] prend comme base de comportement idéal par rapport aux propriétés de transfert :

- une identité de la fraction molaire de l'ion et de son nombre de transfert $t_i = x_i$

- une additivité des chaleurs de transfert Q_i^* = Cste

Ceci se traduit évidemment par une variation linéaire de la fonction P en fonction de x_1. Ces bases nous paraissent cependant sujettes à cautions. En effet, l'additivité des chaleurs de transfert est incompatibles avec la formule (11) fondamentale :

$$\sum x_i Q_i^* = 0$$

laquelle implique une variation des Q_i^* avec la composition des mélanges. Plus intuitivement, une constance des Q_i^* reviendrait à dire par exemple, que la chaleur de transfert de l'ion NO_3^- serait indépendante du cation qui lui est associé, ce qui est contradictoire avec la nature physique de la chaleur de transfert.

VII - AUTRE POSSIBILITE D'EXPLOITATION DES MESURES DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE INITIAL.

Nous noterons ici une autre application de la connaissance de la valeur limite de P à travers un exemple de calcul possible.

L'étude de la thermopile (1)

$$\begin{array}{ccccc} Tl & / & TlNO_3 & / & Tl \\ & T & & T + \Delta T & \end{array}$$

permet d'obtenir la valeur du pouvoir thermoélectrique initial

$$(36) \qquad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{t=0} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h^{o,Tl} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_d^{TlNO_3}$$

L'étude des thermopiles du type[14] :

$$\begin{array}{ccccc} Ag & / & TlNO_3 & / & Ag \\ & T & & T + \Delta T & \end{array}$$

donne par extrapolation de la fonction P :

$$(37) \qquad \lim_{x_{Ag} \to o} P = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_h^{o,Ag} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_d^{TlNO_3}$$

Si le calcul de $\bar{S}_{Ag^+}$ par les hypothèses de WAGNER - PITZER s'est révélé valable, nous pouvons obtenir $\bar{S}_{Tl^+}$ en utilisant (36) et (37). En se servant des données calorimétriques de $TlNO_3$ [41] et des données spectrales, nous pouvons obtenir maintenant les contributions relatives à des restrictions à la rotation possible pour NO_3^- dans le nitrate de thallium.

oooooooooo

C H A P I T R E V

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, dont le but était de fournir une première étape à l'étude du pouvoir thermoélectrique final, nous avons vu que les résultats dépassaient leur fin première. En effet, l'introduction de la fonction P et l'utilisation de l'hypothèse de WAGNER et PITZER nous permettent de nous débarasser de la sujetion du pouvoir thermoélectrique de contact. Nous avons ainsi pu atteindre directement les entités de transport. Cependant, il est à regretter que les mesures actuellement publiées sur les nombres de transfert dans les mélanges étudiés, soient aussi rares et peu précises. Ceci nous empêche d'étudier plus profondément le comportement des chaleurs de transfert en cours de mélange et par conséquent, les relations avec les structures de ces mélanges ioniques.

Nous noterons que les écarts à la régularité constatés dans les variations de la fonction P devraient se retrouver dans les variations du coefficient de Soret. Si l'étude de ce dernier paramètre mettait en évidence une similitude de variation, les mesures de pouvoir thermoélectrique initial moins susceptibles d'erreurs expérimentales que celles de la diffusion thermique à l'état stationnaire viendraient renforcer ces conclusions. Cette étude conjointe à celle des nombres de transfert seront suffisantes pour prévoir les interactions possibles existant dans les mélanges, à la lumière des données spectrales qui se multiplient et se précisent à l'heure actuelle

oocoooooo

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.DUPUY - Thèse de Doctorat d'Etat - Strasbourg (1965)

(2) P.MAZUR, S.R. DE GROOT - "Non Equilibrium Thermodynamics" - North Holland Publishing Company - Amsterdam (1962)

(3) J.N.AGAR - "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" - vol. 3, p. 31 - (P. DELAHAY Edit.) - Intersciences Publish

(4) J.N.AGAR - "The Structure of Electrolytic Solutions" - p. 200 - (W.J. HAMER Edit.) - John Wiley and Sons - (1959)

(5) B.R. SUNDHEIM - "Fused Salts" - Mac Grave Hill - (1965)

(6) H.J.V.TYRREL - "Diffusion and Heat Flow in Liquids" - Butterworths (1961)

(7) D.J.G.IVES, G.J.JANZ - "Reference Electrodes" - Academic Press (1961)

(8) R. SCHNEEBAUM, B.R. SUNDHEIM - "Discussion Farad. Soc. , 32 , 197 , (1961)

(9) H.J.V.TYRREL, G.L.HOLLIS - Trans. Farad. Soc. , 48 , 893 , (1952)

(10) J.N.AGAR, J.C.R.TURNER - Proc. Royal Soc. A, 255 , 307 (1960)

(11) H.J.V.TYRREL, J.G.FIRTH, M.KENNEDY - J.Chem.Soc. p. 3432 , (1961)

(12) K.WALLIN, A.LUNDEN - Z.Naturforschung , 22a , 591 , (1967)

(13) M.BAKES - Thèse Ingénieur Docteur - Strasbourg (1965)

(14) M.BAKES, S.BRILLANT, J.BRENET, J.DUPUY, J.GUION, Y.NAKAMURA, J.RUCH - J.Chim.Phys. n° 11-12, 1491, (1966)

(15) K.S.PITZER - J.Phys.Chem. 65 , 147 , (1961)

(16) J.DUPUY, J.BRENET - Electrochim. Acta 11 , 179 (1966)

(17) I.G.MURGULESCU, D.I.MARCHIDAN - Com. Acad. Rep. Pop. Rom. 10, 93 (1960)

(18) P.I. PROTSENKO, L.M. KIPARENKO - Zhur.Obshch. Khim. 25 , 450, (1955)

(19) V.A. PALKIN - Dok. Akad. Nauk SSSR - 66 , 72 , (1949)

(20) J.DUPUY, Y.NAKAMURA, S.BRILLANT, J.BRENET - J. Chim. Phys. n°6, 886 , (1966)

(21) J. DUPUY - C.R. Acad. Sc. - 262 , 8 , (1966)

(22) M. BAKES, J. GUION, J. BRENET - Electroch. Acta - 10 , 1001 , (1965)

(23) O.J. KLEPPA, R.B. CLARKE, L.S. HERSH - J. Chem. Phys. - 35 , 175 ,(1961)

(24) C. WAGNER - Anal. Phys, 3 , 629 , (1929)

(25) R. CONNAN, J. DUPUY, J. LEONARDI, G. POILLERAT - En cours de publication au J. Chim. Phys. - Conférences de la Société de Chimie Physique, Montpellier (1968).

(26) J.H. HILDEBRANDT, E.J. SALSTROM - J. Am. Chem. Soc. 54 , 4257, (1932)

(27) L.S. HERSH, A. NAVROTSKY, O.J. KLEPPA - J. Chem. Phys. 42 , 3752 , (1965)

(28) J.A.A. KETELAAR, A. DAMMERS-DE-CLERK - Rec. Trav. Chim. 83 , 322, (1964)

(29) W. FISCHER - Z. Naturforsch. 21a , 281 , (1966)

(30) J. LEONARDI - Non publié

(31) C. SINISTRI - Z.Naturforsch. 21a , 753, (1966)

(32) J. CHANU - C.R.Acad.Sc. 243 , 239 , (1956)

(33) J. DUPUY - Société Française des Electriciens : Réunion du 18 juin 1968

(34) S. NAGAURA , K. SASAKI - Nippon Kagaku Zasshi (J.Chem.Soc.Japan) pure Chem. Sec. 77 , 1639 , (1956)

(35) S. GUSTAFSSON, A. LUNDEN,- Z. Naturforsch. 17a , 550 , (1962)

(36) V. BACKLUND, J. DUPUY, S. GUSTAFSSON, A. LUNDEN - Z. Naturforsch. 22a , 471 , (1967)

(37) B.R. SUNDHEIM, J.D. KELLNER - J.Phys.Chem. 69 , 1204 , (1965)

(38) F.R. DUKE, B. OWENS - J.Electrochem.Soc. 105 , 476 , (1958)

(39) B. OWENS, F.R. DUKE - U.S. Atomic Energy Commission, report for AMES Lab. (IOWA), août 57 - I.S.C. 992

(40) F.R. DUKE, R.W. LAITY, B. OWENS - J.Electrochem.Soc. 104 , 299 , (1957)

(41) R. CONNAN - Etude en cours

(42) C. SINISTRI, C. MARGHERITIS - Z.Naturforsch. 23a , 1155, (1968)

TABLE DES MATIERES

POUVOIR THERMOELECTRIQUE INITIAL DES MELANGES BINAIRES DE NITRATE D'ARGENT ET DE NITRATE ALCALIN FONDU A 310°C

page

Introduction 1

CHAPITRE I : ELEMENTS THEORIQUES SUR LES THERMOPILES

I- Equations de la diffusion thermique

1- description du phénomène 5
2- Equations des flux de diffusion thermique 5
3- Entropie transportée 7
4- Entropie et chaleur de transport 8
5- Transport global des constituants 8
6- Condition de l'état stationnaire 9
7- Condition de courant nul 10

II- Application aux thermopiles

1- f.é.m. d'une thermopile 12
2- pouvoir thermoélectrique à l'état stationnaire 15
3- pouvoir thermoélectrique initial 15
4- pouvoir thermoélectrique homogène et pouvoir thermoélectrique hétérogène 17

CHAPITRE II : POUVOIR THERMOELECTRIQUE DANS LES NITRATES FONDUS : METHODE EXPERIMENTALE

I- Thermostat 21
II- Cellule de mesure 22
III- Electrodes 24
IV- Mesure de la f.é.m. de la thermopile en fonction de la différence de température entre les compartiments
1- préparation des mélanges 27
2- mise en place de la cellule, des électrodes et des thermocouples 28
3- mesure de la f.é.m. 29
V- Calcul du pouvoir thermoélectrique 29

CHAPITRE III : POUVOIR THERMOELECTRIQUE INITIAL DES MELANGES $(Ag + M)NO_3$ - RESULTATS EXPERIMENTAUX A 310°C

I - Choix de la température de travail..... 32
II - Mélange nitrate d'argent - nitrate de lithium..... 33
III - Mélange nitrate d'argent - nitrate de potassium..... 35
IV - Mélange nitrate d'argent - nitrate de rubidium..... 36
V - Résultats antérieurs : mélanges nitrate d'argent - nitrate de sodium et mélange nitrate d'argent - nitrate de thallium 37
VI - Comparaison des résultats de la variation du pouvoir thermoélectrique initial en fonction de la fraction molaire en sel d'argent..... 39

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

I - Introduction de la fonction P 43
II - Calcul de la fonction P dans les mélanges binaires fondus de nitrate d'argent et de nitrate alcalin..... 46
III - Extrapolation de la fonction P 50

1- calcul du pouvoir thermoélectrique hétérogène dans le sel d'argent pur..... 51
2- vérification de la validité de l'approximation de Wagner-Pitzer..... 53
3- résultats de l'extrapolation..... 54
4- remarque sur les électrodes réversibles par rapport à l'ion nitrate..... 56

V - Comparaison des chaleurs de transfert des alcalins dans les bromures, chlorures et nitrates..... 56
VI - Interactions en cours de mélange dans la série binaire $(Ag + M) NO_3$ 61
VII - Autre possibilité d'exploitation des mesures de pouvoir thermoélectrique initial..... 65

CHAPITRE V :

Conclusion 67